

DARSTELLUNG NEUER AZA-MAKROZYKLEN
UND PRÄPARATIVE UNTERSUCHUNG IHRER
ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
INGOLF TOLKSDORF

Bochum 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung neuer Aza-Makrozyklen
und präparative Untersuchung ihrer
Übergangsmetallkomplexe

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

INGOLF TOLKSDORF

Bochum 1984

Eingereicht am :

Tag der mündlichen Prüfung:

Referent : Prof. Dr. K. Wieghardt

Korreferent : Prof. Dr. mult. A. Haas

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1981 bis
Dezember 1984 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr.
Karl Wieghardt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Für das stets große Interesse an meiner Arbeit
und seine wertvollen Anregungen danke ich Herrn
Prof. Dr. Karl Wieghardt recht herzlich.

Ich danke allen Mitarbeitern dieses Institutes,
die mir bei der Durchführung dieser Arbeit
beihilflich waren, recht herzlich.

Herrn Dr. Ph. Chaudron danke ich für seine
stete Diskussionsbereitschaft;

Frau H. Borek für die Präparationen des
Kupferoxydhydrats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Harnmann
für die elektrochemischen Untersuchungen.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
I Einleitung	1
II Problemstellung	6
III Wahl der Liganden, Darstellung und Charakterisierung	8
III 1 Darstellung und Charakterisierung von 1,4,7-Triazacyclononan <tacn>	8
III 2 Darstellung und Charakterisierung von verbrückten Di-tacn-Makrozyklen	10
III 3 Darstellung und Charakterisierung von N-substituierten Derivaten des tacn	20
III 4 Darstellung und Charakterisierung von 4,7-Diaza-1-oxacyclononan <daocn>	27
III 5 Darstellung und Charakterisierung von N-substituierten Derivaten des daocn	30
IV Darstellung und Charakterisierung der Komplexe	32
IV 1 Komplexe von Liganden mit zyklischem NNO-Donorsatz	32
IV 1.1 Chromkomplexe	32
IV 1.2 Molybdänkomplexe	35
IV 1.3 Wolframkomplexe	38
IV 1.4 Mangankomplexe	38
IV 1.5 Eisenkomplexe	39
IV 1.6 Kobaltkomplexe	40
IV 1.7 Nickelkomplexe	47
IV 1.8 Kupferkomplexe	49

IV 2	Komplexe von Liganden mit zyklischem NNN-Donorsatz	51
IV 2.1	Chromkomplexe	52
IV 2.2	Molybdänkomplexe	54
IV 2.3	Wolframkomplexe	57
IV 2.4	Mangankomplexe	57
IV 2.5	Eisenkomplexe	59
IV 2.6	Kobaltkomplexe	61
IV 2.7	Nickelkomplexe	64
IV 2.8	Kupferkomplexe	65
IV 2.9	Zinkkomplexe	67
IV 3	Gemischte Komplexe des Kobalts mit zwei unterschiedlichen Triheterozyklen	68
IV 4	Diskussion der Strukturen der N^6 -Komplexe	69
IV 5	Diskussion der Strukturen der N^3 -Komplexe	85
V	Präparativer Teil	88
V 1	Ligandsynthesen	88
V 1.1	Darstellung von 1,4,7-Triazacyclononan <taen>	88
V 1.2	Darstellung von N,N',N''-Tri(2-mercapto- ethyl)-1,4,7-triazacyclononan <temtn>	92
V 1.3	Darstellung von 1',2'-N,N'-Di(1,4,7-triaza- cyclonon-1-yl)ethan <dtne>, 1',3'-N,N'-Di- (1,4,7-triazacyclonon-1-yl)propan <dtnp> und N-Methyl-1,4,7-triazacyclononan <mtn>	93
V 1.4	Darstellung von 1',2'-N ¹ ,N ² -Di(N',N''-di- (2-carboxyethyl)-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)- ethan <tecdtne>	96

V 1.5	Darstellung von 4,7-Diaza-1-oxacyclo- nonan <daocn>	97
V 1.6	Darstellung von 4,7-Diaza-1-oxacyclo- nonadiyl-N,N'-diacetat-Dilithiumsalz <decnLi ₂ >	101
V 2	Darstellung der Komplexe	102
VI	Analytischer Teil	120
VI 1	Analysen	120
VI 1.1	Bestimmung von C, H, N und S	120
VI 1.2	Bestimmung von F, Cl, Br, I und ClO ₄	120
VI 1.3	Aufschluß der Proben zur Metallbestimmung	121
VI 1.4	Bestimmung der Metallgehalte	122
	Tab:VI-1 Elementaranalysen der Liganden	126
	Tab:VI-2 Elementaranalysen der Komplexe	127
	Tab:VI-3 Elementaranalysen der Kobaltkom- plexe mit gemischten Liganden	133
VI 2	Magnetmessungen	134
VI 2.1	Durchführung der Messungen	134
	Tab:VI-4 Magnetmessungen der Komplexe	136
VI 3	Aufnahme der zyklischen Voltammogramme	137
	Tab:VI-5 Daten aus den zyklischen Volt- ammogrammen	140
VII	Spektroskopischer Teil	141
VII 1	Kernmagnetische Resonanzspektren	141
VII 1.1	Durchführung der H ¹ -NMR-Messungen	141
VII 1.2	Durchführung der C ¹³ -NMR-Messungen	141
	Tab:VII-1 H ¹ -NMR-Spektren	142
	Tab:VII-2 C ¹³ -NMR-Spektren	146
VII 1.3	C ¹³ -NMR-Spektren	149

VII 2	Elektronenanregungsspektren	152
VII 2.1	Durchführung der Messungen	152
	Tab:VII-3 Elektronenanregungsspektren	153
VII 3	Infrarotspektren	155
VII 3.1	Durchführung der Messungen	155
	Tab:VII-4 Infrarotdaten der Ligand- toluolsulfonamide	156
	Tab:VII-5 Infrarotdaten der Ligand- hydrobromide	157
	Tab:VII-6 Infrarotdaten der Liganden	159
	Tab:VII-7 Infrarotdaten der Komplexe	160
VII 3.2	Infrarotspektren der organischen Verbindungen	164
VII 3.3	Infrarotspektren der Komplexe	170
VIII	Zusammenfassung	190
IX	Literaturverzeichnis	194

Abkürzungen

Ar	Argon
BNL	bi-nucleating-Ligand
Bs	Phenylsulfonyl
Bu	Butyl
c.f.	Peakstromfunktion
C _s	Symmetriegruppe
d	(NMR) dublett
d	Tage
E _{1/2}	Halbwellenpotential
E°'	formales Redoxpotential
ΔE _p	Peakpotentialdifferenz
E _{st}	Startpotential
E _λ	Wendepotential
Et	Ethyl
GC	glassy carbon Elektrode
h	Stunde
I _{p,b} /I _{p,f}	Peakstromverhältnis (wenn Hinreakt.Red.dann $= \frac{I_{p,ox}}{I_{p,red}}$)
k	Boltzmannkonstante
M	molar (mol/l)
m	multiplett
min	Minute
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
offR	off Resonanz
P	Zahlenwert der Protonen aus der Integration
ppm	parts per million
q	quartett
s	singulett
Smp.	Schmelzpunkt (Z)=Zersetzung

t	Zeit
T	Temperatur
[TMA]Br	Tetramethylammoniumbromid
Ts	Tolylsulfonyl
vs.	aufgetragen gegen

δ	(NMR) chemische Verschiebung
δ	(IR) deformation
λ	Wellenlänge (im Maximum)
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
ϵ	Extinktionskoeffizient
ν	(IR) stretching
ρ_r	(IR) rocking
ρ_w	(IR) wagging
χ	magnetische Suszeptibilität

I Einleitung

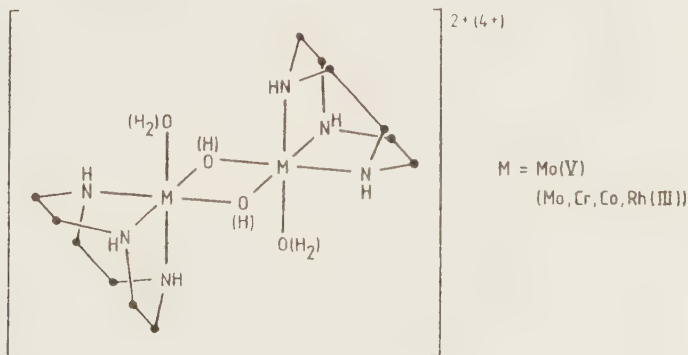
Azakronenether bilden bedingt durch den 'Makrozyklischen Effekt' außerordentlich thermodynamisch und kinetisch stabile Komplexe mit Übergangsmetallen ⁽¹⁾.

Ein starker makrozyklischer Effekt wurde bei Komplexen mit dem Liganden 1,4,7-Triazacyclononan <tacn> beobachtet ⁽²⁾. Von diesem Liganden sind nicht nur Komplexe fast aller Übergangsmetalle bekannt, sondern auch eine Reihe von Verbindungen mit Metallen der 3., 4. und 5. Hauptgruppe. Ligand/Metall-Komplexe der Zusammensetzung 1/1 und 2/1 zeigen eine überraschend hohe Stabilität ^(3,4).

Eine große Anzahl oligomerer oxo-, hydroxo- und oxo/hydroxoverbrückter Komplexe der frühen Übergangsmetalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen sind mit einem tacn-Liganden untersucht worden ⁽⁵⁻⁹⁾.

Abb:I-1

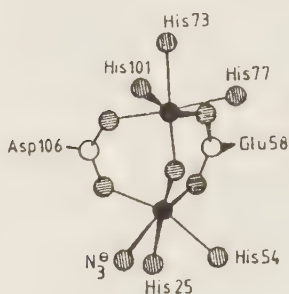
Beispiele verbrückter Komplexe von Übergangsmetallen mit dem Liganden 1,4,7-Triazacyclononan <tacn>



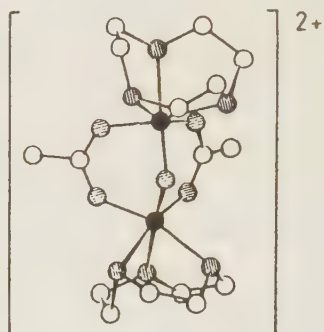
Im Falle des Eisens ist ein Di- μ -acetato- μ -oxo-Zweikern-komplex beschrieben (10,11). Dieser kann als Modellkomplex für das Hämyerithrin betrachtet werden.

Abb:1-2

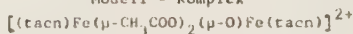
Strukturen des Hämyerithrin-Zentrums und eines Modellkomplexes



Hämyerithrin - Zentrum



Modell - Komplex



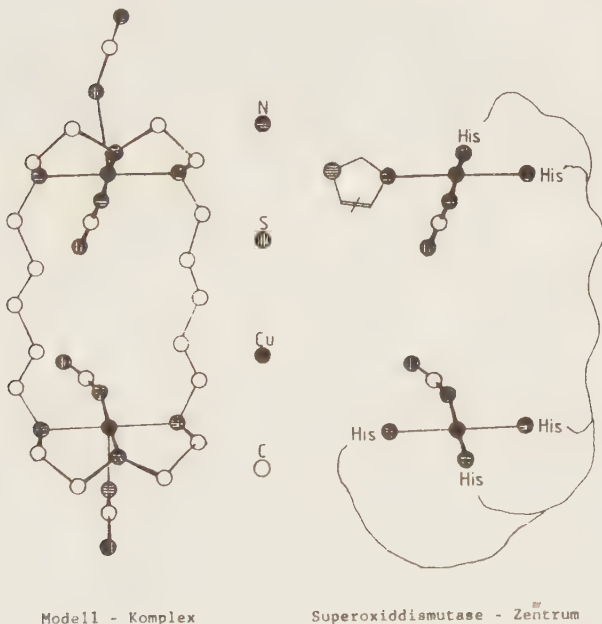
Die Darstellung sogenannter Modellkomplexe für biologisch-aktive Systeme ('biosites'), ist ein aktuelles Forschungsgebiet der anorganischen Chemie (Bioanorganik). In vielen Enzymen sind zweikernige Metallstruktureinheiten postuliert worden, deren genaue Strukturen aber weitgehend unbekannt sind. Daher werden Ligandsysteme synthetisiert, die zwei oder mehr Metallzentren koordinieren können und gewisse Eigenschaften der Enzyme nachahmen.

FENTON ⁽¹²⁾ stellt in einem Übersichtsartikel eine Reihe von 'bi-nucleating-ligand'-Systemen vor. Mit Ausnahme der dort als 'compartmental-ligand's bezeichneten Strukturen, weisen die 'bi-nucleating-ligand's <BNL>'s zwei voneinander unabhängige Sätze von Donor-Atomen (N,O,S) auf.

Die Struktur der Brücke, die beide Donor-Sätze miteinander verbindet, entscheidet dann über deren relative Entfernung zueinander. Komplexieren die Donor-Sätze je ein Metall(-kation), wie im Modellkomplex für die Superoxiddismutase (13,14,

Abb:I-3

Strukturen des Zentrums der Bovin Erythrocyt Superoxiddismutase und eines Modellkomplexes nach Behandlung beider mit Kaliumthiocyanat



ist die Untersuchung folgender Effekte interessant:

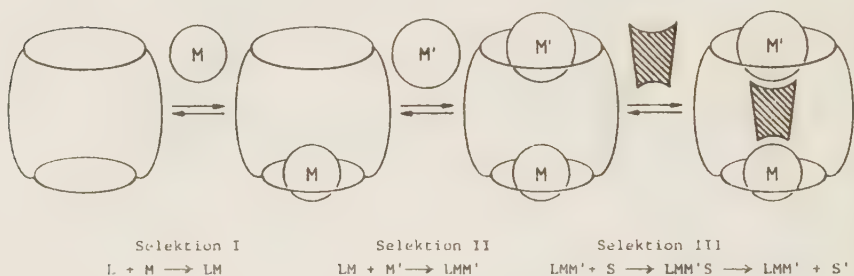
- Änderung der magnetischen Kopplung paramagnetischer Kerne als Funktion des Abstandes der Metallionen.
- Änderung ihres Elektronentransferverhaltens bzw. ihrer Redox Eigenschaften.
- Änderung ihres Koordinationsverhaltens gegenüber an-

deren Liganden an den noch freien Koordinationsstellen des Metallions.

Bei etwas vergrößertem Abstand der Donor-Sätze zueinander, sind auch wirtschaftlich sehr interessante Eigenschaften zu erwarten. LEHN ^(15,16) hebt die Bedeutung besonders der 'Zylindrischen Trimakrozyklen'

Abb: I-4

Syntheschema eines Kaskadenkomplexes (nach LEHN)



für folgende Anwendungen hervor:

- Katalyse durch Multielektronenprozesse an mehrkernigen Komplexen.
- Aktivierung von gebundenen Substraten, wie z. B. O_2 , CO, NO und andere kleinere Moleküle.
- Die Modellierung von Substratspezifitäten.

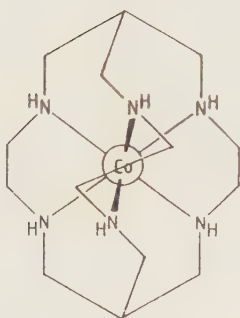
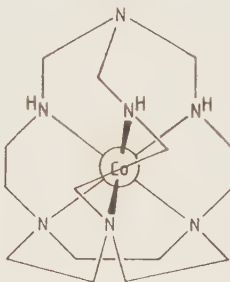
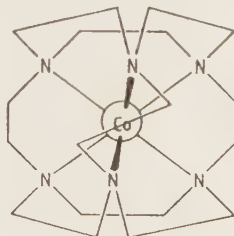
Schließlich können die Donor-Sätze so nahe zusammengebracht werden, daß nur noch ein Metall(-kation) komplexiert wird. Dabei entstehen durch den Liganden mehr oder weniger vom umgebenden Medium abgeschirmte Einkernkomplexe.

SARGESON et.al. ^(17,18) beschreiben eine Reihe solcher Komplexe, wobei die Synthesen der Liganden am Komplex durch-

geführt werden ('template-effect'). Diese Reaktionen führen zu Strukturen, die die Autoren als 'caged-metal-ions' bezeichnen.

Abb.1-5

Strukturformeln einiger 'caged-metal-ions' nach SANGESON

 $[\text{Co}(\text{sar})]^{3+/2+}$  $[\text{Co}(\text{azasartacn})]^{3+/2+}$ 
 $[\text{Co}(\text{sarditacn})]^{3+/2+}$
 bzw. $[\text{Co}(\text{dtnte})]^{3+/2+}$
 bisher unbekannt

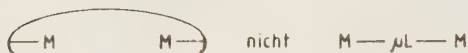
Diese zeigen eine Reihe von Eigenschaften, deren Untersuchung von großem Interesse ist, weil auch kinetisch labile Metallzentren im Käfig fixiert bleiben.

Aufgrund der hohen Stabilität des tacn erschien es erfolgversprechend, derartige 'bi-nucleating'-Liganden unter Erhalt des Triazacyclononangerüsts herzustellen; also z. B. zwei oder mehrere dieser Ringsysteme zu verbrücken. Interessant ist dann die Möglichkeit, Substanzklassen des Typs M-BNL-M mit vielen verschiedenen Metallzentren zu synthetisieren, um die elektronischen Eigenschaften (bei gleichbleibender Ligandstruktur) als Funktion des jeweiligen Metallzentrums zu untersuchen.

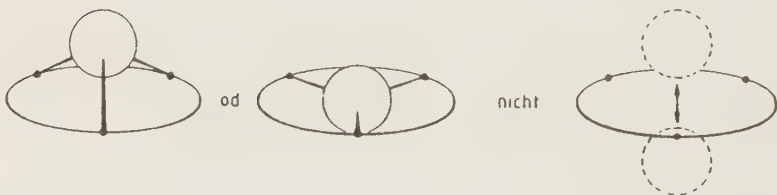
II Problemstellung

Ein Ziel unseres Arbeitskreises besteht darin, Modellkomplexe für 'biosites' darzustellen und zu untersuchen. Daraus ergeben sich eine Reihe wichtiger Bedingungen an den Syntheseweg (Variation der Brücke) verbundener makrozyklischer Ringe (Variation der Donor-Sätze). Diese Bedingungen lassen sich aus den Funktionen der bio-organischen Komponente in mehrkernigen 'biosites' ableiten:

- B1) Koordination des Liganden an die Metalle von
a u ß e n (Var. B);



- B2) Möglichst eindeutige Fixierung der Metalle über/an den Donor-Sätzen des Liganden (Var. DS);



- B3) Wahlmöglichkeit zur räumlichen Anordnung der Metalle zueinander durch mehr oder weniger starre Fixierung der Donor-Sätze zueinander (Var. B);
- B4) Bildung von stabilen Komplexen (Var. DS),
- B5) für möglichst viele unterschiedliche Metallzentren (Var. DS); (stereochemisch nicht rigide Donor-Sätze)

- B6) Möglichkeit der sterischen Abschirmung (Var. B und Var. DS);
- B7) Möglichkeit zur Änderung der elektronischen Einflüsse der koordinierenden Ligandatome auf das Metall(-kation) (Var. DS);
- B8) Möglichkeit zum Ausbau des Ligandsystems zur gezielten Darstellung auch mehr als zweikerniger Komplexe (Var. B);

Aufgabe dieser Arbeit war es, einen Syntheseweg für ein Ligandsystem zu entwickeln (mit akzeptablen Ausbeuten), das möglichst viele der vorangegangenen Bedingungen erfüllt.

III Wahl der Liganden, Darstellung und Charakterisierung

Die Bildung von stabilen Komplexen [Bedg.4] und eindeutige Fixierung des Metalls(-kations) am Donor-Satz [Bedg.2] findet man bei facial koordinierenden makrozyklischen Liganden. Ein facial koordinierender makrozyklischer Ligand, der mit unterschiedlichen großen Metallkationen stabile Komplexe bildet [Bedg.5], ist 1,4,7-Triazacyclononan <tacn> (3-11,19).

III 1 Darstellung und Charakterisierung von 1,4,7-Triazacyclononan <tacn>

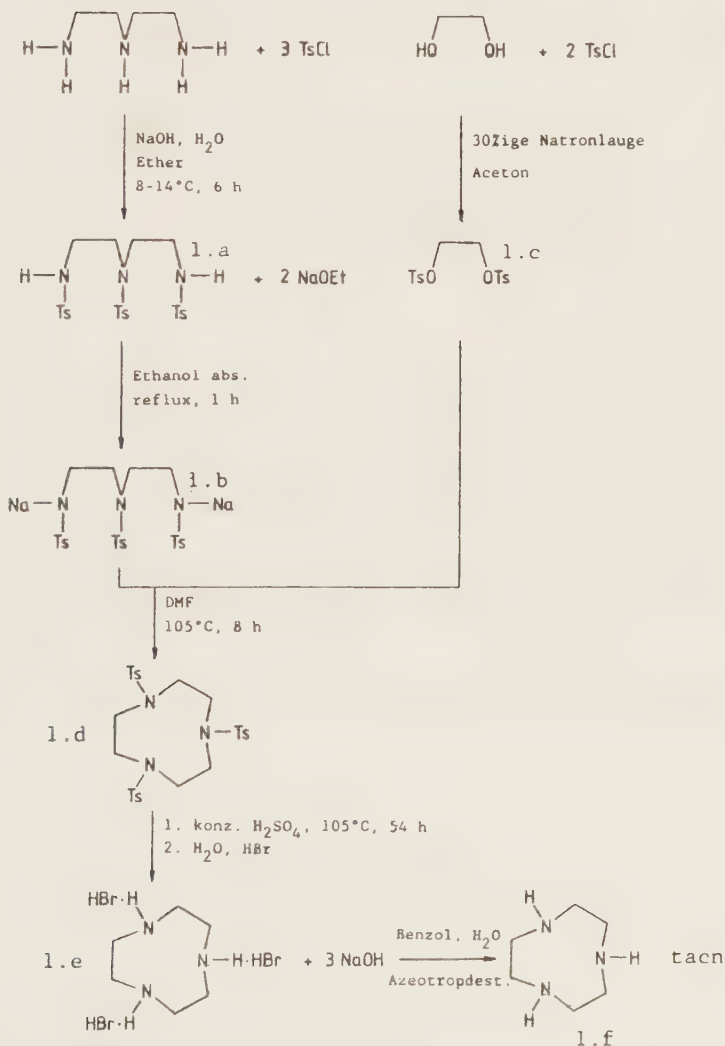
III 1 a Darstellung von tacn

Dieser von RICHMAN & ATKINS ⁽²⁰⁾ in ausreichenden Ausbeuten hergestellte Ligand konnte mit dem von SCHMIDT ⁽²¹⁾ verbesserten Syntheseweg in guten Ausbeuten hergestellt werden. Weitere Optimierung einzelner Reaktionsschritte (diese Arbeit) ermöglicht die Darstellung von tacn in Mengen, die eine Verwendung dieses Ringes als Ausgangsprodukt für komplexere Ligandsynthesen sinnvoll erscheinen lassen.

Schema 1: Syntheseweg zur Darstellung von
1,4,7-Triazacyclononan <tacn>

OVER-ALL- Ausbeute: 55% der Theorie

Zeitaufwand: 14 Tage



III 1 b Charakterisierung von tacn

Die Charakterisierung des tacn erfolgte durch Aufnahme seines

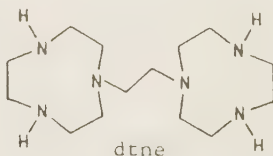
^1H -NMR Spektrums, -

tacn: s 2,72 (12P), s 1,73 (3P) -und des IR-Spektrums (vgl.S.164) seines Trihydrobromids.

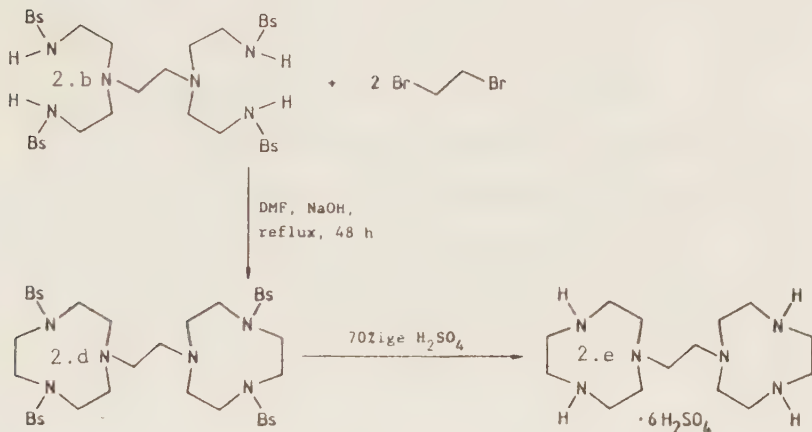
III 2 Darstellung und Charakterisierung von verbrückten Di-tacn-Makrozyklen

FENTON ⁽¹²⁾ beschreibt in seinem Artikel Strategien zur Synthese von 'bi-nucleating-ligand's <BNL>'s, die zu einem großen Teil die Bedingungen 1 - 7 (s.S.6/7) erfüllen. Nach der in diesem Artikel benutzten Klasseneinteilung gehören die in dieser Arbeit vorgestellten BNL's zur Gruppe der verbrückten Dimakrozyklen ('bridged-bi-macrocycles').

Der erste Versuch tacn-Ringe zu verbrücken wurde 1977 von TAKAMOTO et.al. ⁽²²⁾ durchgeführt. Die Autoren erkannten jedoch nicht den großen Wert ihres Liganden 1',2'-N¹,N²-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan <dtne>,



als Beispiel für einen 'bi-nucleating-ligand'.



Ihre Synthese geht von der offenkettigen Verbindung (s.o.2b) N,N,N',N'-Tetra(phenylsulfonyl-2-aminoethyl)ethylen-diamin aus. Der doppelte Ringschluß mit 1,2-Dibromethan und Natriumhydroxid in DMF, war zu diesem Zeitpunkt bereits als nicht optimal ⁽²⁰⁾ bekannt. Dazu kommen als Konkurrenzreaktionen:

- die Ausbildung eines oder zweier 1,4,7,10-Tetraazaduo-decan-Ringe und
- die immer vorhandene Bildung polymerer Produkte.

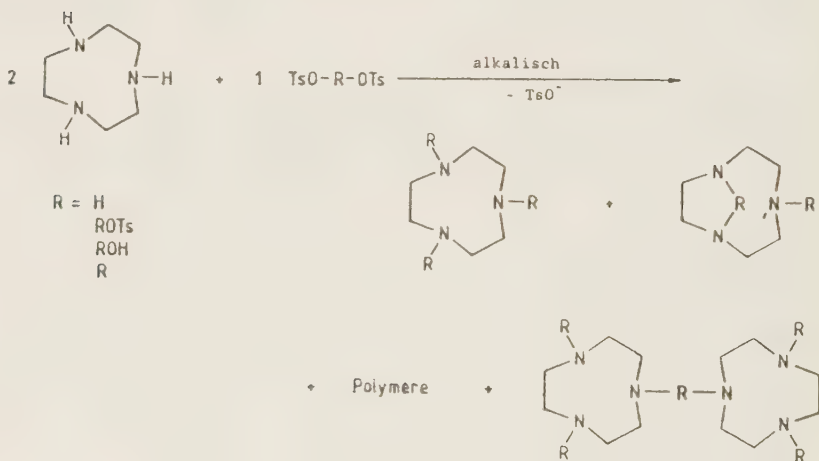
Aus diesen Gründen konnten die Autoren nur eine völlig unbefriedigende Ausbeute von 1% an 2.d (1',2',-N¹,N²-Di-(N',N''-di(phenylsulfonyl)-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan) <dtne-Bs.> erhalten.

In dieser Arbeit wird eine Synthesestrategie vorgestellt, die nicht nur Ausbeuten im Verbrückungsschritt

von über 70% ermöglicht, sondern vor allem eine unkomplizierte Variation der Brücken erlaubt.

III 2 a Synthesestrategie

Ausgehend von der Prämisse, daß der Ringschluß der die Ausbeute am stärksten bestimmende Schritt ist, wird zuerst das Ringsystem tacn nach Schema 1 synthetisiert. Als Verbrückungsreaktion wurde der nucleophile Angriff eines Stickstoffatoms des Ringes auf ein Kohlenstoffatom mit guter Abgangsgruppe gewählt.



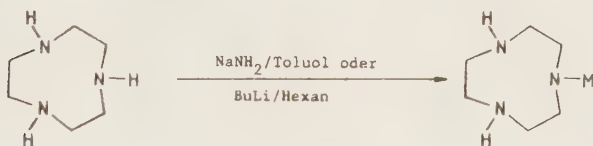
Als einfachstes Verbrückungsreagenz stand schon Ethylen di-p-tolylsulfonat aus der Ringsynthese (Schema 1) zur Verfügung.

Das Verbrückungsreagenz kann in diesem Fall als Konkurrenzreaktion eine Disubstitution (Ausbildung eines 6-Ringes) mit 2 N-Atomen eines tacn-Ringes eingehen. Um

diese Reaktion zu unterdrücken, wird das Ringsystem modifiziert. Zwei alternative Reaktionswege sind möglich. Beide beruhen auf Verstärkung der Nucleophilie eines N-Atoms gegenüber der der anderen beiden.

V.a) Absenkung der Nucleophilie zweier N-Atome durch gezielte Disulfamidierung, mit gleichzeitiger sterischer Hinderung eines Angriffs auf diese Atome (5-stufiger Reaktionsweg).

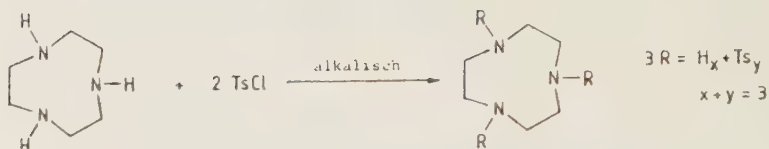
V.b) Erhöhung der Nucleophilie eines N-Atoms durch Salz-bildung mit z. B. t-Butyllithium oder Natriumamid (2-stufiger Reaktionsweg)



Das Verfahren b erwies sich bei der praktischen Durchführung als ungünstiger, da die Metallsalze stark hydrolyseempfindlich waren.

III 2 b Darstellung von N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)-1,4,7-triazacyclononan $\langle \text{tacn-Ts}_2 \rangle$

Die gezielte Disulfamidierung erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von KOYAMA & YOSHINO ⁽²³⁾.



Das Rohprodukt dieser Umsetzung war in jedem Fall (Variation der Reaktionsparameter) mit zyklischem Trisulfonamid (III) (s.o. $3R = 3Ts$) verunreinigt. Nicht umgesetztes *tacn* ist wegen seiner extremen Wasserlöslichkeit nicht im Rohprodukt vorhanden. Zyklisches Monosulfonamid (I) (s.o. $3R = 2H, 1Ts$) ist schwach wasserlöslich. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zum Rohprodukt (S.93) wird ein großer Teil des gebildeten Monosulfonamids (I) bereits entfernt.

III 2 c Charakterisierung von *tacn*- Ts_2

Die Charakterisierung von Disulfonamid (II) (s.o. $3R = 1H, 2Ts$) im Gemisch mit Tri-(III) und Monosulfonamid (I), war problematisch.

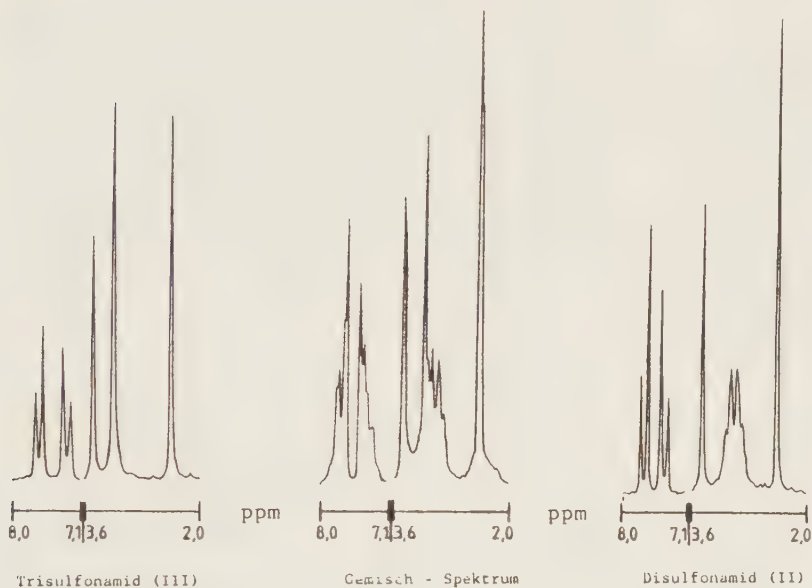
Die IR-Spektren zeigen unterscheidbare Banden im Bereich (1) der ν_{N-H} -Schwingungen und im Bereich (2) zwischen $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. S.164). Beide Bereiche können nicht zur Bestimmung der Produktverteilung herangezogen werden, da im Spektrum des Gemisches eine eindeutige Banden- bzw. Intensitätszuordnung nicht möglich ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Trisulfonamids (III) zeigt zwar eine eindeutige Lage des (C-H)-Singulets, die-

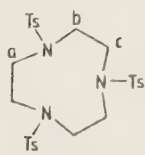
ses wird aber im Gemisch-Spektrum von Signalen des Disulfonamids (II) überlagert.

Abb. III-1

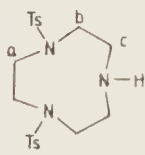
^1H -NMR-Spektren von reinem racn-Disulfonamid, reinem racn-Tri-sulfonamid und einem Gemisch beider Substanzen



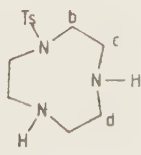
Eine eindeutige Aussage über die Zusammensetzung des Rohproduktes gestattet das C^{13} -NMR-Spektrum der Substanzen.



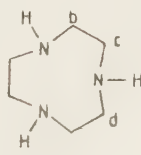
III



II



I



Q

Im hier vorliegenden, günstigsten Fall -

d.h.: $\delta a(III) \neq \delta a(II)$; $\delta b(II) \neq \delta b(I)$; $\delta c(II) \neq \delta c(I)$

ppm: 51,6 52,7 53,5 53,1 48,7 48,0

- ist eine Identifizierung der in der Probe vorhandenen Nebenprodukte möglich.

Die Trennung von den Nebenprodukten erfolgte mit 80%iger Ausbeute, wie auf Seite 93 beschrieben. Eine besonders zeitlich günstigere Trennung ist möglich, durch Fällung von Mono-(I) und Disulfonamid (II) mit trockenem Chlorwasserstoff-Gas aus Aceton. Anschließend wird aus der wässrigen Lösung der Hydrochloride von (I) und (II) das Disulfonamid (II) mit 40%iger Natronlauge gefällt. (Ausbeute: > 80% (24).

Das C^{13} -NMR-reine zyklische Disulfonamid (II) ist die Schlüsselsubstanz zur Darstellung der monosubstituierten tacn-Liganden. Durch doppelte Monosubstitution eines Moleküls an zwei Ringen, entsteht ein verbrückter Dimakrozyklus <BNL> (Schema 2/S.17).

III 2 d Darstellung von 1',2'-N¹,N²-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan <dtne> und
1',3'-N¹,N²-Di(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)
propan <dtnp>

Die als Verbrückungsreagenz verwendeten Di-p-tolylsulfonate wurden nach einer Vorschrift von DRAHOWZAL & KLAMANN (25) hergestellt.

Schema 2:

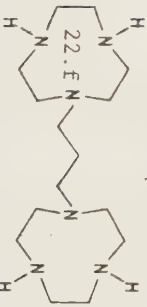
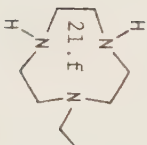
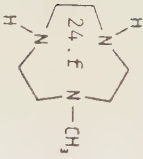
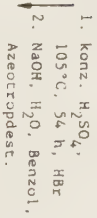
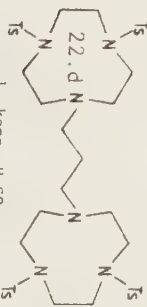
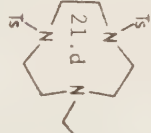
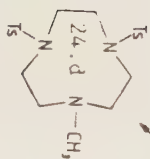
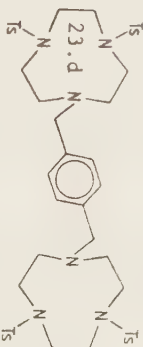
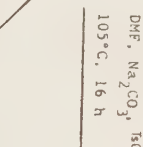
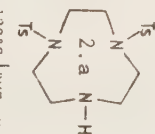
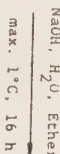
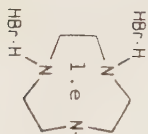
Syntheseweg zur Darstellung des N-Methyl-1,4,7-triazacyclononans $\langle \text{mtr} \rangle$

1, 2 -N-, N-Di(1, 4, 7-triazacyclonon-1-yl)ethan <dtne> und des
1', 3'-N', N'-Di(1, 4, 7-triazacyclonon-1-yl)propan <dtnp>

OVER ALL-

Ausbeute: (1.e $\rightarrow$) 21.f/62%; 24.f/56%; 23.d/52%; 22.f/48% der Theorie

Zeitaufwand: (l.e. $\rightarrow$ 2X.f) ca. 25 Tage



三

dtne

дтнр

Setzt man N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)-1,4,7-triazacyclononan <taen-Ts₂> (2.a/S.17) bei 120°C in wasserfreiem DMF mit Ethylenditosylat bzw. Propylenditosylat um, können schon nach 60 min. die entsprechenden Tetrasulfonamide dtne-Ts₄ (21.d/S.17) und dtnp-Ts₄ (22.d/S.17) aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Um die entstehende p-Toluolsulfonsäure abzufangen und das Gleichgewicht der Reaktion zur Seite der Produkte zu verschieben, wird als heterogene Base wasserfreies Natriumkarbonat zugegeben. Damit erhält man gleichzeitig eine bequeme Möglichkeit das Fortschreiten der Reaktion zu verfolgen (Schwund des Karbonats).

Die Temperatur der Umsetzung ist abhängig von der Zersetzungstemperatur der Di-p-tosylate unter diesen Bedingungen (vgl.Schema 2/S.17).

Verwendet man zur Verbrückung 1,3-Dibrompropan statt des Ditosylats beträgt die Ausbeute an dtnp-Ts₄ (22.d) auch bei 20°C höherer Reaktionstemperatur und einer Reaktionsdauer von 3 Tagen, weniger als 50% der Theorie.

Dtne-Ts₄ (21.d) und dtnp-Ts₄ (22.d) können mit konz. Schwefelsäure (vgl.S.90f) in mehr als 90%iger Ausbeute desulfamidiert werden.

III 2 e Charakterisierung von dtne und dtnp

Die Charakterisierung der verbrückten Liganden erfolgte

- a) auf der Stufe ihrer Tetrasulfonamide (d) durch ihre
C¹³-NMR-Spektren, -

dtne-Ts₄: ppm/ 51,1 52,3 55,1 55,4

+ Ts-Signale

dtnp-Ts₄: 25,9 51,3 52,4 55,2 55,6

+ Ts-Signale - ;

b) auf der Stufe ihrer Hexahydrobromide (e) durch

CHNBr-Analysen, -

dtne·6HBr·2H₂O: gef; C/21,07 H/5,44 N/10,44 Br/59,38

ber; 20,87 5,25 10,43 59,49

dtnp 6HBr: gef; 23,08 5,12 10,71 61,16

ber; 22,98 5,14 10,72 61,12

-, und ihren

IR-Spektren (vgl.S.165)

c) auf der Stufe der freien Amine (f) durch

H¹-NMR-Spektren, -

dtne: s 2,17 (4P), m 2,68 (28P)

dtnp: s 2,49 (4P), m 2,61 (24P), s 2,71 (8P)

III 2 f Anwendungsbereich der Synthese

Die Anwendungsbreite der Synthese ist nur durch die Tatsache begrenzt, daß die verbrückten Liganden in Form ihrer p-Tolylsulfonamide anfallen. Um zu den entsprechenden freien Aminen zu kommen, muß die Brücke eines der in der Literatur ⁽²⁶⁻³⁴⁾ beschriebenen Desulfonamierungsverfahren, ohne Verlust ihrer geplanten Struktur überstehen.

Läßt die Struktur des Verbrückungsreagenz keine Disubstitution eines Ringes zu, ist als Nebenreaktion hauptsächlich mit der Bildung von Polymeren zu rechnen.

In diesem Fall kann eine Modifikation des Ringes (vgl.S.13) unterbleiben. Eine p-Xylol-7,8-diyl Verbrückung führt aber mit modifizierten tacn-Ringen zu höheren Ausbeuten ⁽³⁵⁾.

III 3 Darstellung und Charakterisierung von N-substituierten-Derivaten des tacn

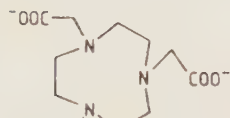
Weitere an das Ligandsystem gestellte Forderung [Bedg.5] ist die Option auf sterische Abschirmung der Metalle(-kationen) bzw. des zwischen den Metallzentren liegenden Raumes. Dies kann durch Derivatisierung der Liganden erreicht werden. Die Änderung des elektronischen Einflusses der Donoratome des Liganden auf das Metall(-kation) [Bedg.6], wird durch die Substitution von Amin-Wasserstoff(-en) möglich.

Aufgrund des großen Interesses an der Ligand-klasse der substituierten Azakronenether, sind eine Reihe von tacn-Derivaten in der Literatur beschrieben. Dabei wurden häufig die an größeren Azamakrozyklen erprobten Synthesewege ^(36,37) auf das tacn übertragen.

Substitutionen an Kohlenstoff-Atomen des tacn-Ringes sind weniger untersucht. Sie führen bei unsymmetrischer Substitution zu optisch aktiven Liganden und erfordern meist schon im ersten Schritt der Ringsynthese spezielle Ausgangssubstanzen ⁽³⁸⁻⁴⁰⁾.

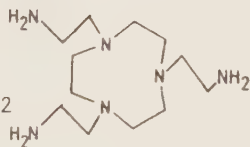
Derivate des tacn, die durch Substitution der Amin-Wasserstoffe zugänglich sind, werden in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: N-substituierte Derivate des
1,4,7-Triazacyclononans <tacn>

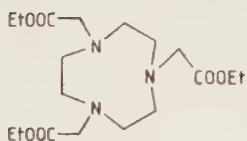


als wässrige
Lösung

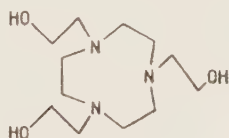
tectn
(41,42)



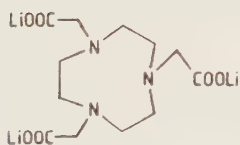
teatn
(46)



tecetn
(43)

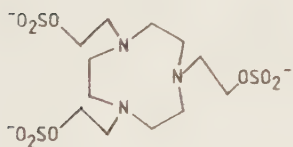


tehtn
(47)

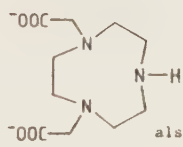


tectnLi₃
(4,42)

Di-N-substituierte
Derivate des tacn

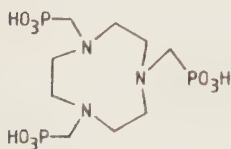


testn
(43)

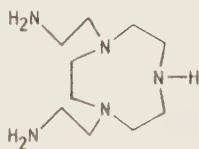


dectn
(48)

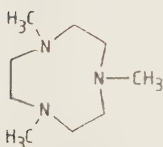
als wässrige
Lösung



tmptn
(44)



deatn
(46)



tmttn
(45)

III 3 a Darstellung von N-Methyl-1,4,7-triazacyclononan <mtn>

Das in dieser Arbeit dargestellte N-Methyl-1,4,7-triazacyclononan <mtn> ist das erste monosubstituierte Derivat des tacn. Es wird nach dem gleichen Verfahren dargestellt, wie die verbrückten tacn-Liganden (vgl. Schema 2). Anstatt eines direaktiven Verbrückungsreagenz wird in diesem Fall das Methyltosylat (Darstlg. (25)) als Substitutionsreagenz eingesetzt.

III 3 b Charakterisierung von mtn

Die Charakterisierung des N-monosubstituierten Liganden mtn erfolgte

a) auf der Stufe seines Disulfonamids (d) durch sein

C^{13} -NMR-Spektrum, -

mtn-Ts₂: 44,57; 50,50; 52,15; 56,49; +Ts-Signale;

b) auf der Stufe seines Trihydrobromids durch

CHNBr-Analyse , -

mtn.3HBr.2H₂O: gef; C/20,3 H/10,1 N/5,8

ber; 19,97 9,98 5,75 -, und sein

IR-Spektrum (vgl. S.168);

c) auf der Stufe des freien Amins durch sein

H^1 -NMR-Spektrum , -

mtn : s 2,31(3P), m 2,57(8P), s 2,69(4P)

s 3,06(2P)

III 3 c Darstellung von N',N'',N'''-Tri(2-mercaptoethyl)-
-1,4,7-triazacyclononan <temtn>

In der belebten Natur kommen folgende Donorfunk-
tionen am häufigsten vor (Polypeptide):

-CONH₂; -OH; -NH₂; -SH; -COOH;

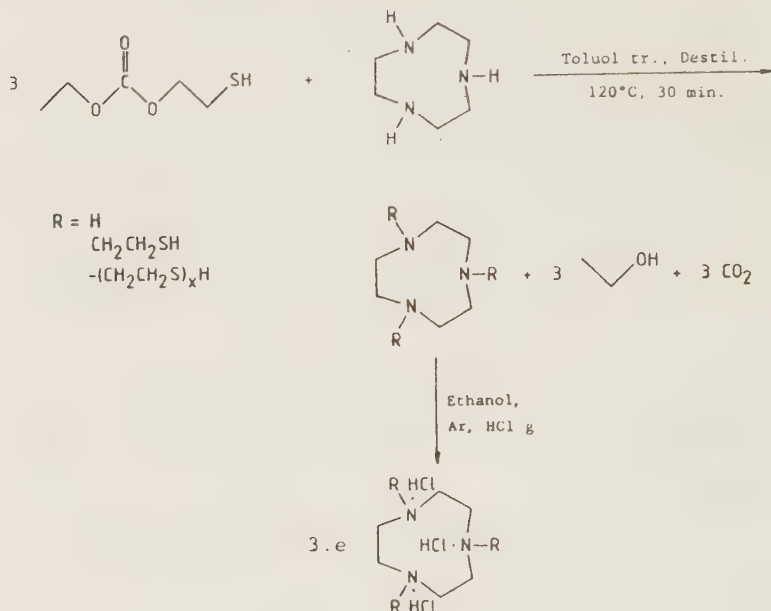
Vergleicht man diese Reihe mit den bekannten funktionali-
sierten Substituenten der tacn-Ringe (S.21), stellt man das
Fehlen der Amid- und Mercaptangruppe fest.

Besonders der Schwefel läßt als Donoratom eines
Substituenten, aufgrund seiner Eigenschaften (S weichere
Lewis-Base als N) interessante Ergebnisse erwarten. Des-
halb wurde eine mögliche Synthese zur Darstellung von
N,N',N''-Tri(2-mercaptoethyl)-1,4,7-triazacyclononan <temtn>
untersucht.

Die ausführlichen Untersuchungen REYNOLDS
et.al. ⁽⁴⁹⁾ über 1-stufige Ethylmercaptierungen primärer und
sekundärer Amine, ließen die Übertragung dieser Darstel-
lungsmethode auf tacn sinnvoll erscheinen.

Als Ethylmercaptierungsreagenz wird von den Au-
toren das Ethyl-2-mercaptoethylcarbonat vorgeschlagen.
Setzt man dieses im Verhältnis 3/1 mit tacn nach Schema 4
(S.24) um, kann ein weißes Rohprodukt mit trockenem
Chlorwasserstoff-Gas aus ethanolischer Lösung gefällt wer-
den.

Schema 3: Syntheseweg zur Darstellung von
N,N',N''-Tri(2-mercaptoethyl)-1,4,7-triaza-
cyclononan <temtn>



III 3 d Charakterisierung von <temtn>

Die CHNSCl-Analyse bestätigt zwar das für temtn berechnete Verhältnis der Atome; -

temtn·3HCl : gef; C/35,28 H/7,34 N/10,47 S/22,48 Cl/23,09
 ber; 34,41 7,22 10,03 22,96 25,39

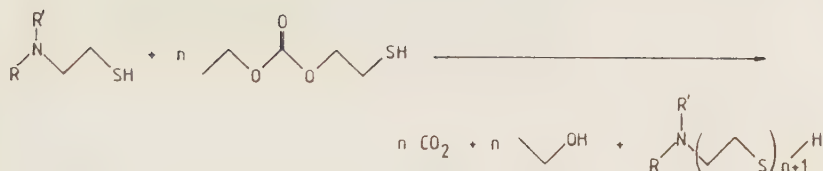
-, jedoch zeigt das

^1H -NMR-Spektrum dem Liganden nicht zuordbare Signale; -

temtn·3HCl : s 1,36(3P), m 2,47(12P), s 2,68(12P) +

Verunrgn. ca. (4P)

Es ist anzunehmen, daß die von REYNOLDS beschriebene Nebenreaktion



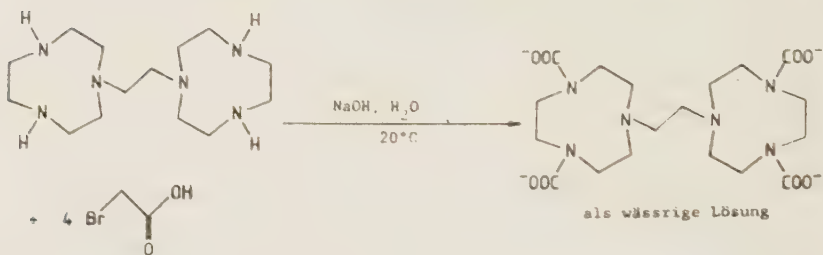
Grund der ca. 15%igen (Integration H^1 -NMR) Verunreinigung des Produktes mit Thioethern ist. Eine Reinigung von Nebenprodukten über die Trennung ihrer Komplexe (vgl. SARGESON⁽⁵⁰⁾) ist bisher nicht gelungen. Der Versuch einer chromatographischen Trennung steht noch aus.

III 3 e Darstellung von 1',2'-N¹,N²-Di(N',N''-di(2-carboxyethyl)-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan
<tecdtne>

Vollständige 2-Carboxyethylierung der sekundären Amine des verbrückten Dimakrozyklus' dtne führt zu dem neuen 10-zähligen Liganden 1',2'-N¹,N²-Di(N',N''-di(2-carboxyethyl)-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan <tecdtne>.

Dieser wurde als wässrige Lösung durch Umsetzen von Bromessigsäure mit dtne in schwach alkalischer Lösung erhalten (51).

Schema 4: Synthese von
1',2'-N¹,N²-Di(N',N''-di(2-carboxyethyl)-1,4,7-
-triazacyclonon-1-yl)ethan <tecdtne>

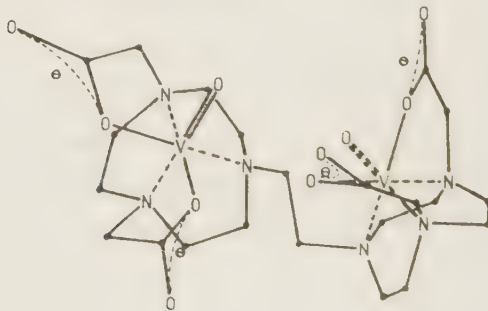


III 3 f Charakterisierung von tecdtne

Die Charakterisierung erfolgte durch CHNV-Analyse seines Vanadin(IV)-Zweikernkomplexes.

Abb:III-2

Strukturvorschlag zum
 1',2'-Ethylendi(1,4,7-triazacyclonon-1-yl-4,7-diacetato)di-
 (oxovanadin(IV))



(VO)₂(tecdtne)·1,5H₂O: gef; C/39,2 H/6,8 N/12,3 V/15,2
 ber; 39,24 5,84 12,43 15,13

III 4 Darstellung und Charakterisierung von 4,7-Diaza-

-1-oxacyclononan <daocn>

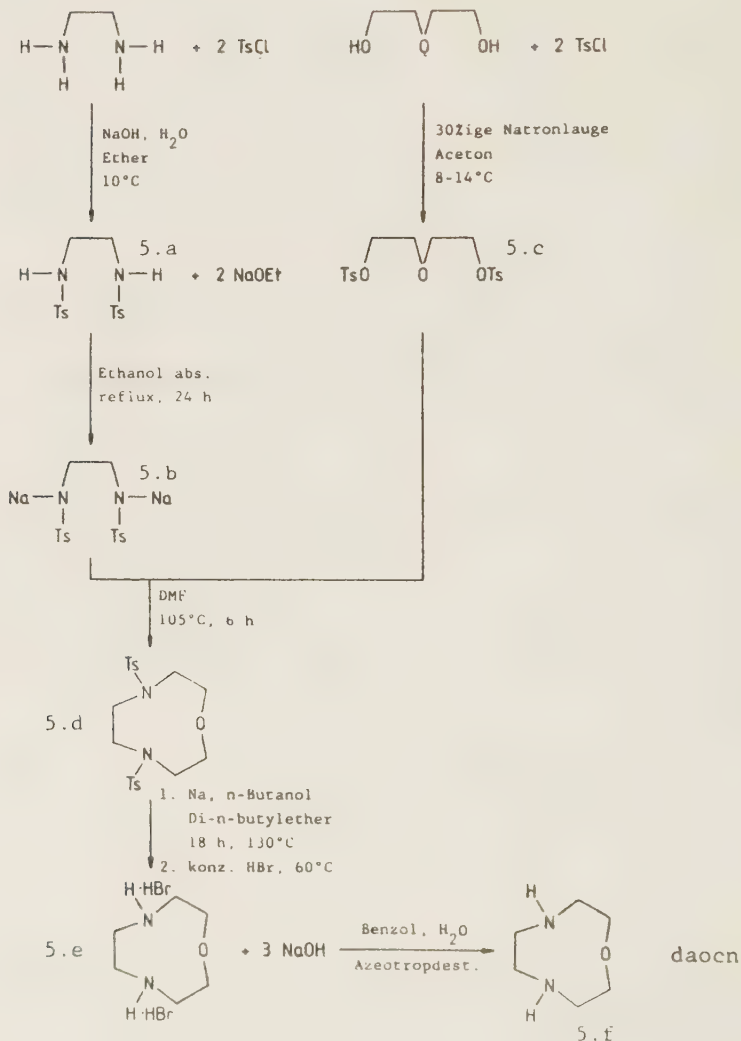
In Teil II dieser Arbeit (s.S.6/7) sind Bedingungen für ein Ligandsystem aufgezählt worden. Eine der wichtigsten Forderungen ist die Änderung des elektronischen Einflusses auf das Metallzentrum [Bedg.7]. Den stärksten Effekt erwartet man bei Änderung der Donor-Atome des Liganden. Um die Vorteile (s.Teil I,S.1) des makrozyklischen Effektes zu nutzen [Bedg.4] wurde die Synthese eines weiteren Triheterocyclononans untersucht.

Tacn-analoge Makrozyklen in denen ein oder mehrere N-Atome durch andere Donor-Atome ersetzt sind, sind für die Chalkogene O und S (2,46,50) bekannt. HANCOCK et.al.⁽²⁾ beschreiben erstmals die Bildung von Bis-Komplexen des Liganden 4,7-Diaza-1-oxacyclononan <daocn>. Im Gegensatz zu größeren gemischten Aza-oxa-kronenether-Komplexen wird ein großer makrozyklischer Effekt des Liganden festgestellt. Die Autoren beschreiben schematisch einen Syntheseweg, ohne nähere Angaben zur Versuchsdurchführung zu machen.

Schema 5: Syntheseweg zur Darstellung von
4,7-Diaza-1-oxacyclononan <daocn>

OVER-ALL- Ausbeute: 32% der Theorie

Zeitaufwand: 19 Tage



II 4 a Darstellung von daocn

Überträgt man die ATKINS'SCHEN Optimierungen auf die von VÖGTLE et.al.⁽⁵²⁾ beschriebene Darstellung des N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)-4,7-diaza-1-oxacyclononans <daocn-Ts₂> (HANCOCK-Schema), werden bei der Zyklisierung Ausbeuten von über 80% erreicht. Desulfonamidiert man daocn-Ts₂ mit Schwefelsäure (wie von den Autoren vorgeschlagen), kann nur weniger als 20% des entsprechenden Hydrosulfates isoliert werden. In dieser Arbeit wird ein Syntheseweg vorgestellt (Schema 5), der die Ausbeuten an freiem Amin verdreifacht.

Die Steigerung der Ausbeute wird durch den Austausch der sauren Desulfamidierung mit konz. Schwefelsäure, gegen eine reduktiv-alkalische Methode mit elementarem Natrium in n-Butanol/Di-n-butylether (Schema 5) erreicht.

III 4 b Charakterisierung von daocn

Die Strukturformel für den Liganden wird durch das

¹H-NMR-Spektrum; -

daocn: s 2,10(2P), s 2,72(4P), m 2,74(4P),
m 3,58(4P) -,

IR-Spektrum (vgl.S.166) und der

CHNBr-Analyse , -

daocn·2HBr: gef; C/24,81 H/5,52 N/9,66

ber; 24,68 5,52 9,59; und das

IR-Spektrum (vgl.S.167) seines Dihydrobromids bestätigt.

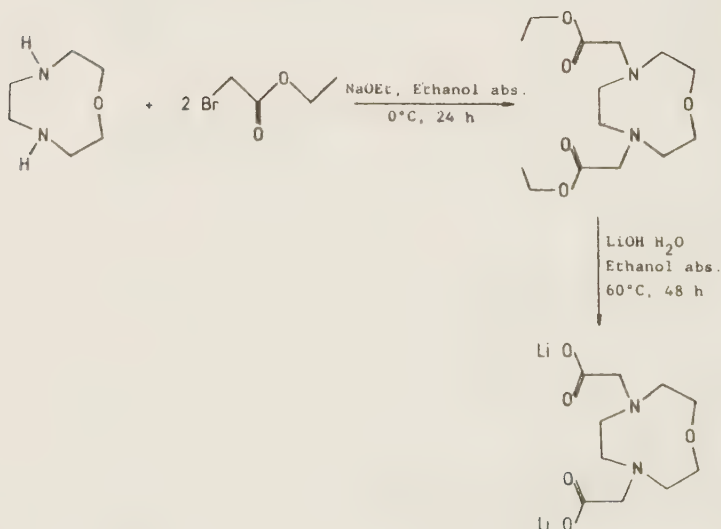
III 5 Darstellung und Charakterisierung von N-sub-
stituierten-Derivaten des 4,7-Diaza-1-oxa-
cyclononan

Die Derivatisierbarkeit des Liganden daocn wurde untersucht.

III 5 a Darstellung von N,N'-Di(2-carboxyethyl)-1,4,7-
 triazacyclononan <decn>

Vollständige 2-Carboxyethylierung der N-Donor-
 -Atome des Ringes nach folgendem Schema (6)

Schema 6: Syntheseweg zur Darstellung von
N,N'-Di(2-carboxyethyl)-4,7-diaza-1-oxa
cyclononan <decn>



führt zu den neuen 5-zähligen Liganden N,N'-Di(ethyl-2-carboxyethyl)-4,7-diaza-1-oxacyclononan $\langle \text{decn}(\text{Li}_2) \rangle$.

III 5 b Charakterisierung von decn

Die Charakterisierung des Liganden erfolgte durch sein

^1H -NMR-Spektrum, -

$\text{decn}(\text{Li}_2)$: s 2,70(4P), m 2,79(4P), s 3,32(4P),
m 3,57(4P) -, seine

CHN-Analyse , -

$\text{decn}(\text{Li}_2)$: gef; C/43,20 H/6,59 N/ 9,29

ber; 43,50 6,57 10,14 -, und sein

IR-Spektrum (vgl.S.168)

IV Darstellung und Charakterisierung der Komplexe

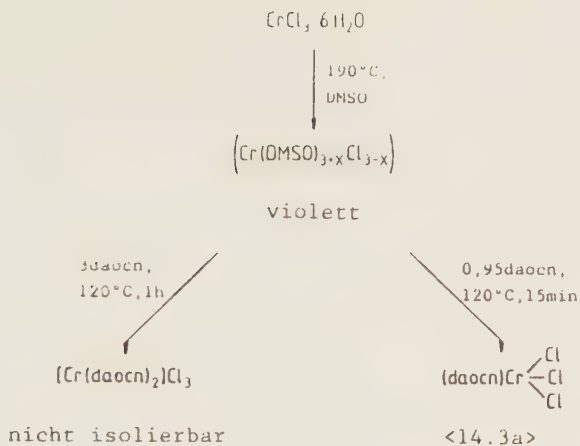
IV 1. Komplexe von Liganden mit zyklischem NNO-Do-

norsatz

IV 1.1 Chromkomplexe

a) Die Darstellung von X_3CrL' (X =Halogen, L' =3-zähniges Amin) ist in wässriger Lösung nicht möglich. Die wässrigen Amin-Lösungen reagieren stark alkalisch, so daß schwerlösliche polymere Hydroxide des Cr(III) ausfallen, die nicht mehr mit dem Amin reagieren. In saurer Lösung verhindert die Protonierung des Amins eine Reaktion. Zur Darstellung der X_3CrL' -Komplexe ist ein eleganter Syntheseweg von PEDERSEN ⁽⁵³⁾ veröffentlicht, der auch zu dem hier beschriebenen X_3CrL -Komplex (L =Ligand mit zyklischem N,N,O-Donorsatz) führt.

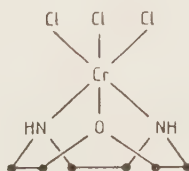
Dabei wird das hydratisierte Metallchlorid $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in Dimethylsulfoxid <DMSO> gelöst und auf $190^\circ C$ erhitzt. Der entstehende violette Metall-DMSO-Komplex wird bei $130^\circ C$ mit wasserfreier $daocn(L^4)$ /DMSO-Lösung im Verhältnis 1/0,95 versetzt. Beim Abkühlen fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus.



Die Elementaranalyse führt zu der Summenformel

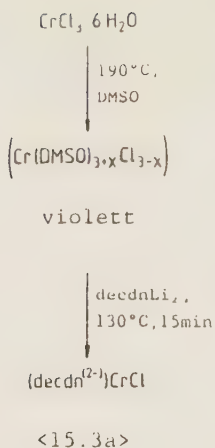
$\text{CrC}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl}$. Das IR-Spektrum zeigt die typischen Bandenlagen (s.S.172) eines 3-zähnig facial koordinierten Liganden, weshalb folgende Struktur vorgeschlagen wird.

Abb. IV-1



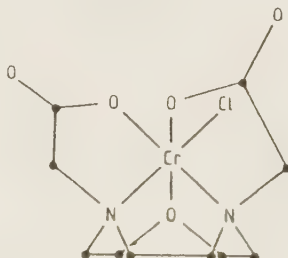
Ein Produkt der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{daocn})_2]\text{Cl}_3$ konnte auch bei Zugabe von überschüssigem Liganden (Verhältnis 1/3) nicht isoliert werden.

b) Setzt man $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in DMSO bei 110°C mit dem wasserfreien Di-Lithium-Salz des $\text{daocn}(\text{L}^5)$ um, so fällt beim Abkühlen der Lösung ein violetter Festkörper aus.



Die Elementaranalyse zeigt die Abwesenheit von DMSO und führt zu der Summenformel $\text{CrC}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OCl}$. Das Löslichkeitsverhalten deutet auf einen Neutralkomplex hin. Das IR-Spektrum (s.S.172) zeigt nur einen Typ von Acetatschwingungen und deutet damit auf gleiche Koordination der beiden Carboxylgruppen hin. Daraus läßt sich folgender Strukturvorschlag ableiten.

Abb. IV-2



Löst man 0,0440 g $\text{ClCr}(\text{decn})$ in 100 ml Wasser (1,327 mmol/l), zeigt das UV-Spektrum dieser Lösung Ban-

den bei: λ 406 nm ϵ 84 l/mol·cm

λ 538 nm ϵ 130 l/mol·cm

Die Hydrolyse des Produktes führt zur Substitution des Chloridliganden durch koordiniertes H_2O , da aus konzentrierten Lösungen (pH 2) mit Silberperchlorat augenblicklich Silberchlorid ausfällt. Ein kristallines Produkt konnte bisher nicht isoliert werden.

IV 1.2 Molybdänkomplexe

a) Bei der Umsetzung von $(NH_4)_2[Mo^{III}Cl_5H_2O]$ mit $daocn(L^4)$ in trockenem Dimethylformamid <DMF> unter Argon entsteht bei 50°C (48 h) ein olivgrüner Feststoff, der in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist.



Die Elementaranalyse führt zu der Summenformel

$MoC_6H_{14}N_2OCl_3$. Die Magnetmessung zeigt ein magnetisches

Moment μ_{eff} von 3,4 (293K) Bohr'schen Magnetonen <B.M.>.

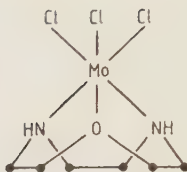
Für paramagnetische $Mo(III)$ -Verbindungen wird ein Wert von

3,7 B.M. ⁽⁵⁴⁾, für $Mo(IV)$ -Verbindungen jedoch ein Wert von

2,8 B.M. ⁽⁵⁹⁾ erwartet. Die Verbindung kann daher als ein-

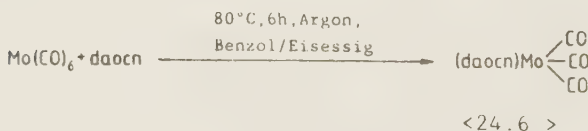
kerniger $Mo(III)$ -Komplex formuliert werden.

Abb: IV-3



Dieser Strukturvorschlag wird durch IR-Spektren-Vergleich mit dem Spektrum des $\text{Cl}_3\text{Mo}(\text{tacn})$ bestätigt ⁽⁶⁰⁾. Komplexverbindungen des Typs $\text{X}_3\text{Mo(III)L}$ ($\text{X}=\text{Halogen}$, $\text{L}=3\text{-zähniger Ligand}$) sind seit einiger Zeit bekannt ^(61,62).

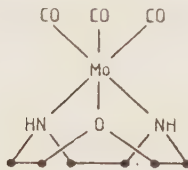
b) In der Chromgruppe ist die Verbindung $(\text{CO})_3\text{ML}^0$ ($\text{L}^0=\text{tacn}$) als Schlüsselsubstanz zur Darstellung neuer Komplexe erkannt worden ⁽⁶³⁾. Analoge Mo-Komplexe mit einem Liganden mit zyklischem N,N,O-Donorsatz können dargestellt werden. Dazu wird $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit der äquimolaren Menge $\text{daocn}(\text{L}^4)$ bei 80°C in einem Gemisch von Benzol/Eisessig (30/40) zur Reaktion gebracht. Der ausfallende weiß-gelbe Niederschlag zeigt an der Luft hohe Stabilität (IR-S. nach 2 Tagen unverändert).



Aus der Elementaranalyse berechnet sich die Summenformel des dimagnetischen Produkts zu $\text{MoC}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Aufgrund der Abwesenheit von $\mu\text{-CO}$ -Banden im IR-Spektrum

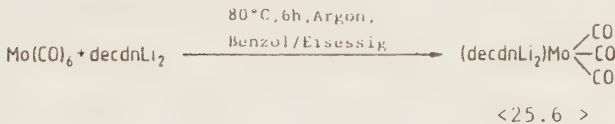
(s.S.175) läßt sich folgende Struktur formulieren.

Abb: IV-4



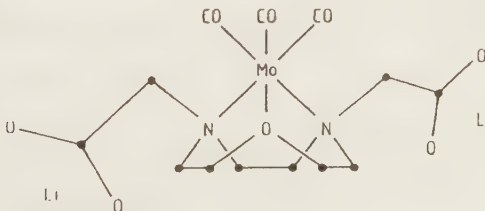
Nach 14 Tagen an Laborluft (pH 3-1) zeigt $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{daoen})$ deutliche Zersetzungerscheinungen.

c) Führt man die gleiche Umsetzung anstatt mit $\text{daoen}(\text{L}^+)$ mit dem Di-Lithiumsalz des $\text{decn}(\text{L}^+)$ durch, wird ebenfalls ein weiß-gelbes Produkt isoliert.



Die Elementaranalyse ($\text{MoC}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Li}_2$) und das IR-Spektrum (vgl.S.175) bestätigen die Erwartung, daß die Carboxylgruppen des Liganden nicht koordinieren.

Abb: IV-5



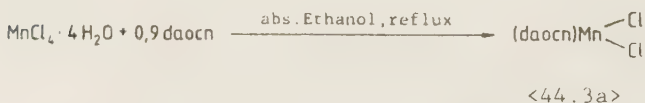
Die Umsetzung von $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{decnLi}_2)$ mit Br_2 in CH_2Cl_2 unter Argon bei Raumtemperatur führt nicht zum gewünschten Produkt $(\text{CO})\text{Mo}(\text{decn})$ bzw. $\text{BrMo}(\text{decn})$.



IV 1.3 Wolframkomplexe

IV 1.4 Mangankomplexe

a) Setzt man $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit einer wasserfreien ethanolischen Lösung von $\text{daocn}(\text{L}^+)$ im Unterschuß in siedendem, absoluten Ethanol um, fällt fast augenblicklich ein farbloser Niederschlag aus.



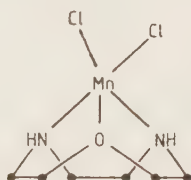
Dessen Elementaranalyse ergibt die Summenformel

$\text{MnC}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl}_2$. Bei tetraedrischen Komplexen erwartet man schwach gelbe bis grüne Färbung ⁽⁵⁵⁾. Ein IR-Spektren-Vergleich mit $\text{Cl}_2\text{Mn}(\text{tacn})$ zeigt, daß beide Komplexe gleiche Struktur besitzen. Die $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ -Werte der paramagnetischen Substanz gehorchen dem Curie-Weiss'schen Gesetz und bewei-

sen mit einem μ_{eff} über 6 B.M. (298K) das Vorliegen eines Mn(II)-Highspin-Komplexes ($t_{1g}^3 e_g^2$).

Nach mehreren Tagen an der Luft zeigt die Substanz Zersetzung unter starker Graufärbung. Die Anlagerung von H_2O an den Komplex unter Oxidation ist aufgrund des IR-Spektrums anzunehmen. Eine fünffache Koordination des Mn(II) mit trigonal bipyramidaler Umgebung ist für Komplexe mit 3-zähligen Aminen bereits bekannt ⁽⁵⁶⁾, deshalb wird folgende Struktur vorgeschlagen.

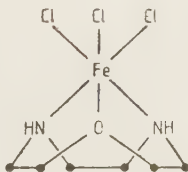
Abb: IV-6



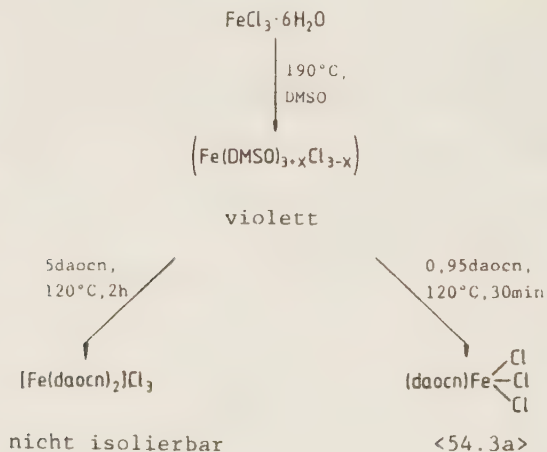
IV 1.5 Eisenkomplexe

a) Mit dem unter IV 1.1 a beschriebenen DMSO-Verfahren nach PEDERSEN läßt sich beim Einsatz von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{dao}(\text{CN}(\text{L}^4))$ ein gelber Eisenkomplex isolieren. Die Elementaranalyse dieser Substanz zeigt die Summenformel $\text{FeC}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl}_3$ und läßt sich aufgrund eines IR-Spektrenvergleichs mit $\text{Cl}_3\text{Fe}(\text{tacn})$ ⁽²¹⁾ als Einkernkomplex formulieren:

Abb: IV-7

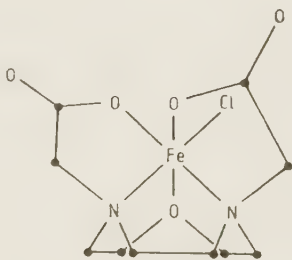


Ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{L}^+)_2\text{Cl}_3$ konnte nach diesem Verfahren nicht isoliert werden (vgl. IV 1.1 a).



b) Der Komplex $\text{ClFe}(\text{decn})$ ist in einer Vertiefungsarbeit dieses Lehrstuhls beschrieben (64).

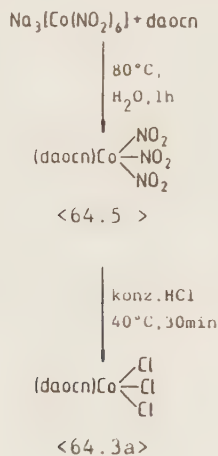
Abb: IV-8



IV 1.6 Kobaltkomplexe

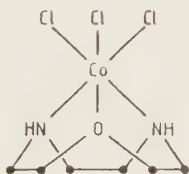
a) Eine zweistufige Umsetzung nach SCHMIDT (21) führt zum Komplex X_3CoL ($\text{X}=\text{NO}_2$, Halogen; L =3-zähliger Li-

gand). Dazu wird $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ in wässriger Lösung bei 80°C mit $\text{daocn}(\text{L}^4)$ in äquimolaren Mengen umgesetzt. Der ausfallende hellbraune Niederschlag von $(\text{NO}_2)_3\text{Co}(\text{daocn})$ wird im 2. Schritt mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und 30 min. bei 40°C gerührt.



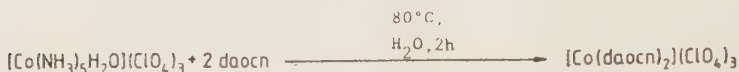
Die Elementaranalyse des grünen Feststoffes zeigt die Summenformel $\text{CoC}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl}_3$. Der Strukturvorschlag

Abb: IV-9



Wird durch das IR-Spektrum (s.S.178) bestätigt.

b) Setzt man einen Teil $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ in Wasser mit zwei Teilen $\text{daocn}(\text{L}^4)$ um, können aus der Reaktionslösung orangefarbene Kristalle isoliert werden.



<64.1d>

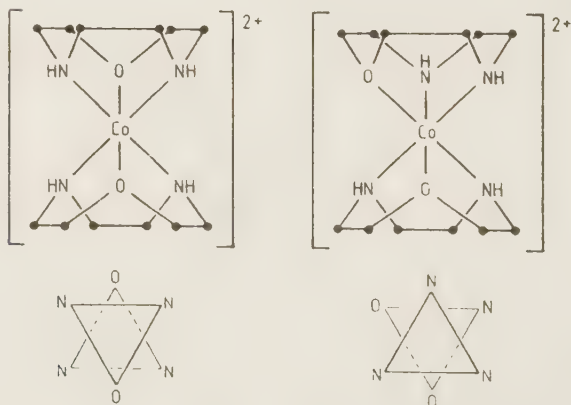
Die Elementaranalyse der dimagnetischen Substanz zeigt die Summenformel $\text{CoC}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_3$, das IR-Spektrum eine sehr starke Perchlorat-Bande bei 1100 cm^{-1} und das UV-Spektrum die für eine oktaedrische Umgebung des Co(III) (57 typischen Bandenlagen bei:

$\lambda \text{ 351 nm} \quad \epsilon \text{ 95 l/mol}\cdot\text{cm}$

$\lambda \text{ 485 nm} \quad \epsilon \text{ 78 l/mol}\cdot\text{cm}$

Obwohl keine Aufspaltung der UV-Banden zu beobachten ist,

Abb.: IV - 1 C

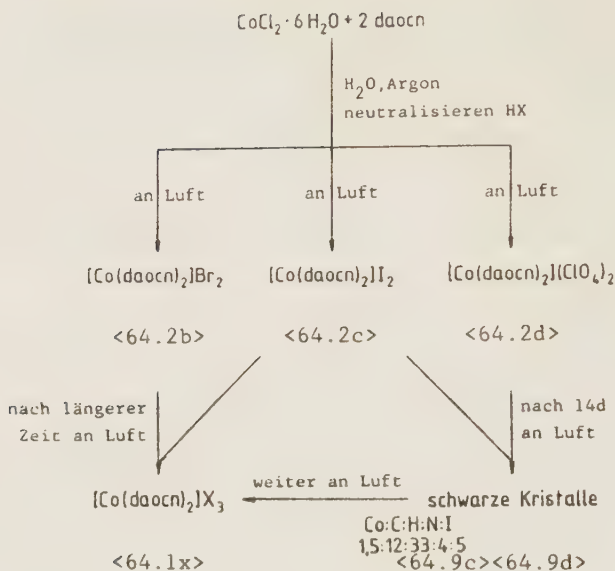


Trans

kann daraus nicht eindeutig auf das Cis-Isomere (Abb: IV-10) geschlossen werden. Zwei Strukturen des Komplexes sind möglich.

Eine Röntgenstruktur des vermutlich analog gebauten $[\text{Ni}(\text{daoan})_2](\text{ClO}_4)_2$ ist veröffentlicht ⁽⁶⁵⁾. Die O-Atome befinden sich hier in trans-Stellung zueinander.

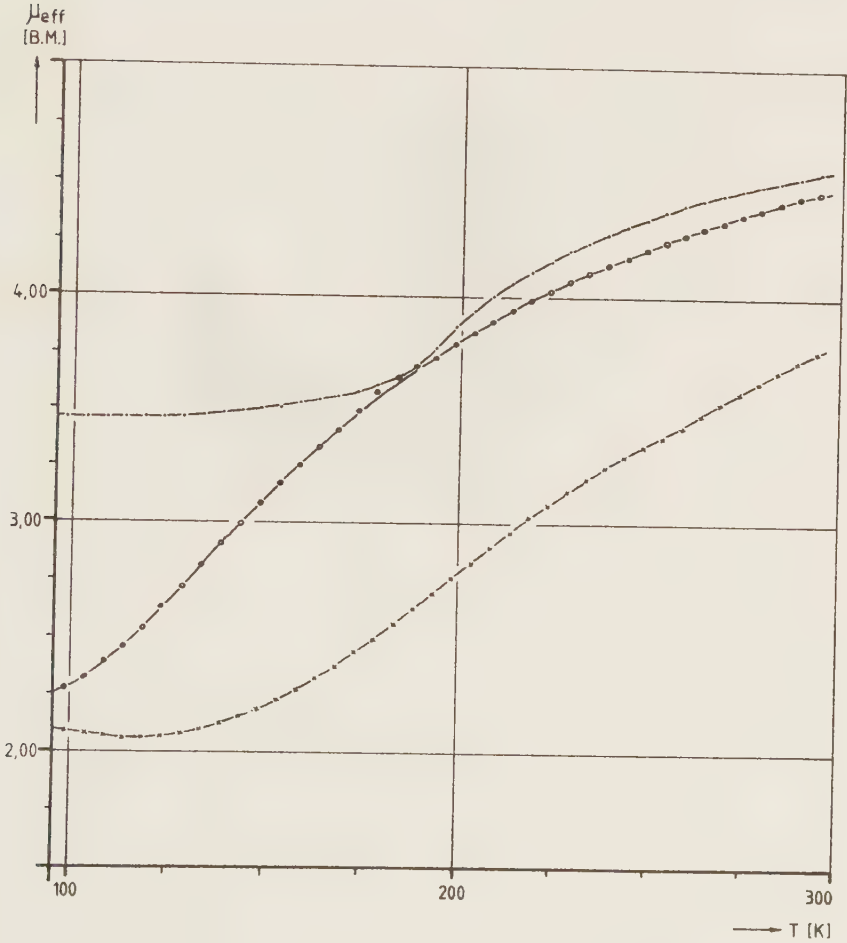
c) Das zyklische Voltammogramm von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{daoan})_2]\text{ClO}_4)_3$ zeigt für den Übergang $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ein Potential von 430 mV gegen 'Normal-Wasserstoff-Elektrode' <NHE>. Vermutlich ist daher die Darstellung eines luftstabilen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{daoan})_2]^{\text{2+}}$ -Komplexes möglich. Tatsächlich werden bei der Umsetzung von einem Teil $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung mit zwei Teilen $\text{daoan}(\text{L}^{\text{II}})$ bei 50°C an der Luft, durch Zugabe von NaClO_4 blaß rotbraune Kristalle isoliert. Läßt man die mit NaX ($\text{X}=\text{Br}, \text{J}, \text{ClO}$) versetzten Reaktionslösungen langsam an der Luft eindunsten, können schwarze Kristalle aus Perchlorat und Jodid enthaltenden Lösungen isoliert werden (IR-S.; S.183). Die Ausbeute beträgt weniger als 1% (auf Co berechnet). Aus der neutralen wässrigen Lösung dieser Kristalle und der neutralen Reaktionslösung kann an der Luft nach Wochen der Kobalt(III)-Komplex $64.1x$ ($x=\text{ClO}_4$ (d), I(c), Br(b)) in geringen Mengen isoliert werden.



Die blaß-braun-roten Kristalle besitzen die Summenformel $\text{CoC}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{10}$. Die Magnetmessung des $[\text{Co}(\text{daocn})_2](\text{ClO}_4)_2$ zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf der μ_{eff} -Werte als Funktion von T. Selbst nach fünfmaligem Umkristallisieren der Substanz aus perchlorsaurem (pH 5), mit Argon gespülten Wasser über Zn/Hg, werden die gleichen Werte gemessen. Magnetmessungen des Kations mit anderen Anionen ($[\text{Co}(\text{daocn})_2]\text{X}_2$; $\text{X}=\text{Br}(\text{b}), \text{I}(\text{c})$) zeigen, daß hier ein System mit temperaturabhängigen Spinwechsel vorliegt (s. Abb: IV-11).

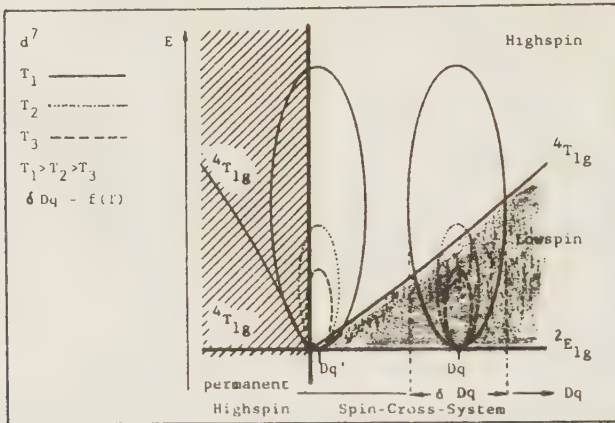
Abb. IV-11

Auftragung μ_{eff} vs. T der $[\text{Co}(\text{II})(\text{daocn})_2]^{2+}$ -Komplexe als Iodid $\circ-\circ-\circ-\circ$, Bromid $+--+--+$ und Perchlorat $---\cdot\cdot\cdot$ Salz

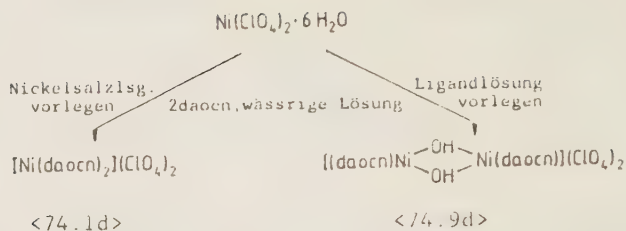


Ein 'Spin-Cross-Over' tritt auf, wenn die Grundzustände des magnetisch normalen und anomalen Komplexes nur durch eine geringe Energie getrennt sind. Der Thermabstand ist eine Funktion der Ligandenfeldstärke.

Abb: IV-12

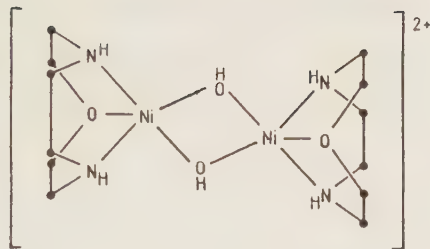


Liegt diese so nahe dem Kreuzungspunkt der Therme, daß durch die Temperaturenergie (kT) der erste angeregte Zustand besetzt werden kann, tritt dann Spin-Cross-Over auf, wenn Grund- und erster angeregter Zustand unterschiedliche Multiplizität besitzen. Das Tanabe-Sugano-Diagramm (Abb: IV-13) für ein d^7 -System (Co(II)) weist bei kleiner Ligandenfeldstärke einen $4T_{1g}$ -Therm als Grundzustand aus. Dieser entspricht einer $t_{1g}^5 e_g^2$ -Besetzung (Highspin). In dem hier vorliegenden Komplex ist die Ligandenfeldstärke so hoch, daß der $2E_g$ -Therm Grundzustand des Systems ist. Dieser entspricht einer $t_{1g}^6 e_g$ -Besetzung (Lowspin). Der erste



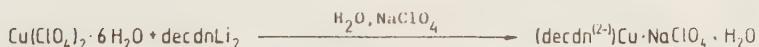
Dieser in Wasser unlösliche Komplex zeigt im IR-Spektrum zwei scharfe Banden bei 3550 und 3575 cm^{-1} . Diese werden zwei $\nu(\text{O-H})$ -Schwingungen zugeordnet. Die sowohl für Kristall- und koordiniertes Wasser verlangte Biegeschwingung bei 1600 - 1630 cm^{-1} ⁽⁶⁷⁾ zeigt dieser Komplex nicht. Die Magnetmessung folgt dem Curie-Weiss'schen Gesetz und zeigt ein μ_{eff} von 3,2 B.M. (298K). Damit wird eine quadratische Struktur ausgeschlossen (diamagn.). Für stark verzerrte tetraedrische Komplexe liegen typische μ_{eff} -Werte zwischen 3,0 und 3,5 B.M. (regulär bis 4,2) ⁽⁵⁸⁾. Da trigonal-bi-Trigonal-bipyramidale Komplexe des Ni(II) werden erst bei einem starken Ligandenfeld diamagnetisch. Die Zahl der Liganden reicht nicht für eine oktaedrische Umgebung des Ni-Zentrums aus, da die Perchlorat-Bande im IR-Spektrum (1100 cm^{-1}) nicht aufgespalten ist. Eine Aufspaltung wird aber bei Koordination des Perchlorats erwartet. Aus diesem Grund wird eine verzerrt trigonal-bipyramidale, zweikernige Struktur des Komplexes vorgeschlagen.

Abb. IV-14



IV 1.8 Kupferkomplexe

a) Ein $[\text{Cu}(\text{daocn})_2]\text{X}_2$ -Komplex ist beschrieben ⁽⁶⁶⁾. Setzt man $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung mit einer äquimolaren Menge des Di-Lithiumsalzes des decdn (L^5) um, kristallisieren nach Zugabe von NaClO_4 aus der Reaktionslösung tiefblaue Kristalle der Summenformel $\text{CuC}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ClNaO}_{10}$ aus.



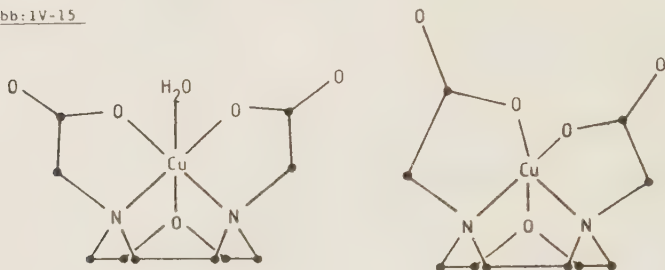
<85.1 >

Das IR-Spektrum zeigt Banden der beiden gleichartig koordinierten Acetatgruppen bei $1600 \text{ v}(\text{C}=\text{O})$ und $1375 \text{ cm}^{-1} \text{ v}(\text{C}-\text{O})$. Diese besitzen die gleiche Bandenform wie im $\text{Cr}(\text{decdn})\text{Cl}$ -Komplex.

Die Magnetmessung der Substanz zeigt ein magnetisches Moment von 2,3 B.M. (298K) pro Cu-Zentrum. Damit liegt der Wert knapp außerhalb der üblicherweise beobachteten Werte, folgt aber dem Curie-Weiss'schen Gesetz und ist eindeutig von den bei Cu-Cu-Wechselwirkung auftretenden Werten um

1,4 B.M. zu unterscheiden. Deshalb wird die Struktur eines Einkernkomplexes mit verzerrt oktaedrischer, bzw. einer trigonal/bipyramidalen Umgebung vorgeschlagen.

Abb: 1V-15



Die UV-Bande liegt mit 652 nm (83 l/mol·cm) in einem bei dieser Struktur erwarteten Bereich.

Die Darstellung und Charakterisierung der bisher beschriebenen Komplexe mit daocn (N,N,O-Donorsatz) zeigen, Analogie zu den entsprechenden Komplexen mit dem Liganden tacn(L⁰). Die Hydrolyseprodukte der daocn(L⁴) (1/1)-Komplexe kristallisieren sehr schlecht, darum wurden weitergehende Untersuchungen nicht durchgeführt.

IV 2 Komplexe von Liganden mit zyklischem

N,N,N-Donorsatz

Von den hier dargestellten Derivaten des $\text{tact}(\text{L}^0)$ sind die mit verbrückten Donorsätzen, $\text{dtne}(\text{L}^1)$ und $\text{dtnp}(\text{L}^2)$, am interessantesten. Die von ihnen gebildeten Komplexe können eine Reihe unterschiedlicher Strukturtypen aufweisen (vgl. IV 4 und 5). Dabei ist zwischen zwei Haupttypen, die verschiedene Metall/Ligand-Verhältnisse besitzen, zu unterscheiden.

a) Zwei Metalle pro Ligand:

Dieser Typ entspricht den 1/1-Komplexen der $\text{tact}(\text{L}^0)$ -, $\text{daocn}(\text{L}^4)$ - und $\text{mtn}(\text{L}^6)$ -Liganden.

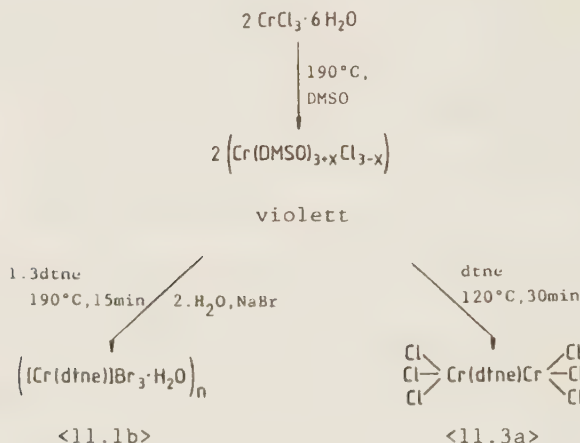
Je ein Metallzentrum ist von einem zyklischen N,N,N-Donorsatz umgeben. Die anderen Koordinationsplätze sind mit ein-, mehrzähligen Liganden oder mit Mischungen von ihnen besetzt. Diese Strukturen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit als N^3 -Komplexe bezeichnet.

b) Ein Metall pro Ligand:

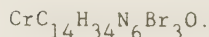
Dieser Typ ist formal vergleichbar mit 1/2-Komplexen der $\text{tact}(\text{L}^0)$ -, $\text{daocn}(\text{L}^4)$ - und $\text{mtn}(\text{L}^6)$ -Liganden. Im Unterschied zu diesen sind mehrkernige Strukturen denkbar (vgl. IV 4 und 5). Jedes Metallzentrum ist von zwei zyklischen N,N,N-Donorsätzen umgeben. Diese Strukturen werden des weiteren als N^6 -Komplexe bezeichnet. Mit diesem Ausdruck soll nicht gesagt sein, daß die beiden Donorsätze Teil eines Liganden sind. Jeder Satz ist jedoch Teil eines Triazamakrozyklus'.

IV 2.1 Chromkomplexe

a) Setzt man nach dem PEDERSEN'schen DMSO-Verfahren zwei Teile $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Teil $\text{dtne}(\text{L}^1)$ bei 120°C um, wird ein dunkelgrüner Neutralkomplex der Summenformel $\text{Cr}_2\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_6$ isoliert.

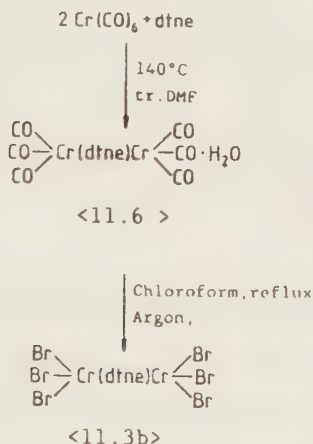


b) Wird die gleiche Reaktion mit drei Teilen $\text{dtne}(\text{L}^1)$ auf zwei Teile $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, erhält man die gleiche Verbindung wie oben. Erst bei 15-minütiger Erhöhung der Temperatur auf 190°C werden aus konzentrierten Lösungen tieforange Kristalle isoliert. Aus NaBr-haltiger, wässriger Lösung umkristallisiert zeigen sie die Summenformel



c) Ein oxidationsempfindliches, hygroskopisches, gelbes Produkt der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_7$ entsteht bei der Umsetzung von zwei Teilen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit einem Teil $\text{dtne}(\text{L}^1)$ in trockenem DMF bei 140°C . Die Aufspaltung der

ν_{asym} (1870 cm^{-1})-, ν_{sym} (1710 cm^{-1})-CO-Banden im IR-Spektrum läßt keine Unterscheidung zwischen terminalen und verbrückten CO-Gruppen zu. Das IR-Spektrum des $\text{Cr}(\text{tacn})(\text{CO})_3$ zeigt die gleiche Bandenlage und -form. Da dessen Struktur mit drei facial koordinierenden terminalen CO-Gruppen erkannt (63) ist, wird auf eine gleiche Umgebung des Metallzentrums in $\text{Cr}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ geschlossen.



d) Oxidiert man $\text{Cr}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ in siedendem Chloroform unter Argon mit Brom, wird ein tiefgrüner Neutralkomplex der Summenformel $\text{Cr}_2\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Br}_6$ gebildet. Sein IR-Spektrum ist im Bereich von $4000 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ weitgehend (Spuren Wasser) identisch mit dem des $\text{Cr}_2(\text{dtne})\text{Cl}_6$.

e) Die Hydrolyse des $\text{Cr}_2(\text{dtne})\text{Br}_6$ führt in karbonathaltigen, wässrigen Lösungen zu einem hellroten Komplex (aus abs. Ethanol). Dieser nimmt unter Farbbänderung (tiefes Weinrot) an der Luft schnell Wasser auf. Die Elementaranalyse zeigt die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{15}$. In saurer

Lösung (pH 5,5) ist keine CO_2 -Entwicklung zu beobachten. Das IR-Spektrum zeigt mit Banden bei 1350 ($\nu\text{C-O}_m + \nu\text{C-O}$) und 1495 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) die für einfach koordinierte CO_3 -Gruppen (C_s) erwarteten Bandenlagen⁽⁶⁸⁾. Das Löslichkeitsverhalten (l. in abs. EtOH) deutet auf einen Neutralkomplex hin. Sein Elektronenanregungsspektrum ist abhängig vom pH-Wert.

Tab:IV-1 Elektronenanregungsspektrum des Komplexes

$\text{Cr}_2(\text{dtne})(\mu\text{-OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C

Medium (pH)	λ_{max} (nm)	ϵ (l/mol·cm)	λ_{max} (nm)	ϵ (l/mol·cm)
NaOH (12)	376	242	530	138
" (9,5)	376	238	527	138
" (8,0)	377	230	524	136
HClO_4 (3,0)	380	185	517	146
" (1,5)	380	176	513	147

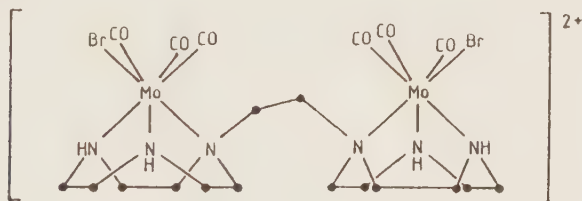
Die Hydrolyseprodukte von Chrom-dtne-Komplexen zeigen ein überraschend schlechtes Kristallisationsverhalten. Ein Oxalato-dtne-Cr-Komplex $\langle 11.0 \rangle$ (vgl.S.171) kristallisiert erst aus stark viskoser Lösung aus. Deshalb konnten nur wenige Kristalle (zu Kristallisationsbeginn) sauber isoliert werden (Ausbeute $< 1\%$).

IV 2.2 Molybdänkomplexe

- a) Ein der Verbindung $\text{Cr}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ analoger weiß-gelber, stabiler Komplex des Molybdäns ist nach dem dort beschriebenen Verfahren mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ darstellbar.
- b) Oxidiert man $\text{Mo}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ mit Brom, erhält man ein Produktgemisch von Mo-Komplexen unterschiedlicher Oxi-

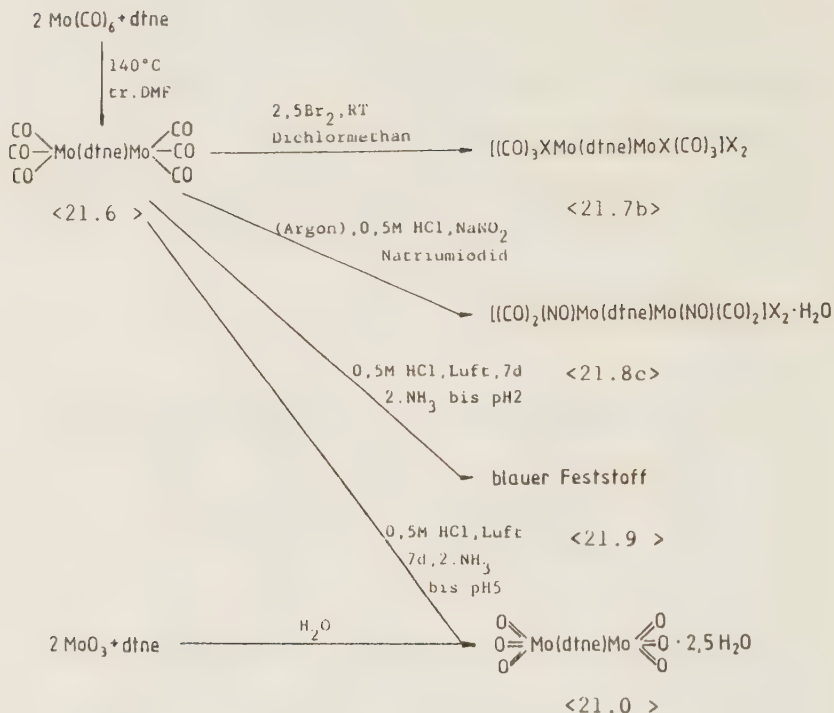
tionsstufen, deren Trennung bisher nicht gelang. Führt man die Oxidation bei Raumtemperatur mit Brom oder Iod in Dichlormethan durch, wird ein gelbgrüner Komplex der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{I}_4\text{O}_6$ isoliert. Dieser zeigt ein dem $[\text{Mo}(\text{tacn})(\text{CO})_3\text{Br}]\text{X}$ ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{ClO}_4$) analoges Spektrum, weshalb eine gleiche Struktur vorgeschlagen wird (63,70).

Abb: IV-16



c) Setzt man $\text{Mo}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ mit NaNO_2 in 0,5 molarer HCl um, kann mit NaI ein tiefgelber, schwach wasserlöslicher Komplex mit der Summenformel $\text{Mo}_2\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{I}_2\text{O}_7$ ausgefällt werden. Der gleiche Komplex ist auch als Tetrafluoroborat-Salz isoliert worden. Das IR-Spektrum zeigt nur eine dem Nitrosylliganden zuordbare Bande. Beide Nitrosylgruppen sind also äquivalent. Die Lage der Bande bei 1600 cm^{-1} ist einer NO^+ -Bande zuzuordnen (69). Nach einer Woche an der Luft zeigt die Verbindung ein deutlich antiferromagnetisches Verhalten (s.Tab: VI-4 <21.8c>). Dies wird auf Luftoxidation der $\text{Mo}(\text{II})$ -Verbindung zurückgeführt.

d) Hydrolisiert man $\text{Mo}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ in 0,5 molarer HCl an der Luft, erhält man eine klare rotbraune Lösung. Aus dieser fällt beim Versetzen mit NH_3 -Lösung bei pH 2 ein



blauer Komplex (Ausbeute < 5%) aus. Erhöht man den pH-Wert der Reaktionslösung schnell auf 5, kristallisiert über Nacht ein farbloser Molybdänkomplex der Summenformel $\text{Mo}_2\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_{8,5}$. Dieser ist in Wasser (pH 7) unlöslich, löst sich aber in salzsaurer Lösung unter Bildung einer unbeständigen gelben Lösung. Sein IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 900 cm^{-1} , die stärkste Bande des Spektrums liegt bei 845 cm^{-1} . Beide sind typisch für drei terminale Cis-Oxo-Gruppen ⁽⁷¹⁾. $\text{Mo}_2(\text{dtne})\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ist in wesentlich höheren Ausbeuten bei der Umsetzung von MoO_3 mit $\text{dtne}(\text{L}^1)$ in wässriger Lösung darstellbar ⁽²⁴⁾.

IV 2.3 Wolframkomplexe

a) Der an der Luft Feuchtigkeit aufnehmende Komplex $W_2(dtne)(CO)_6$ ist nach dem DMF-Verfahren (vgl.S.104) dargestellt worden.

IV 2.4 Mangankomplexe

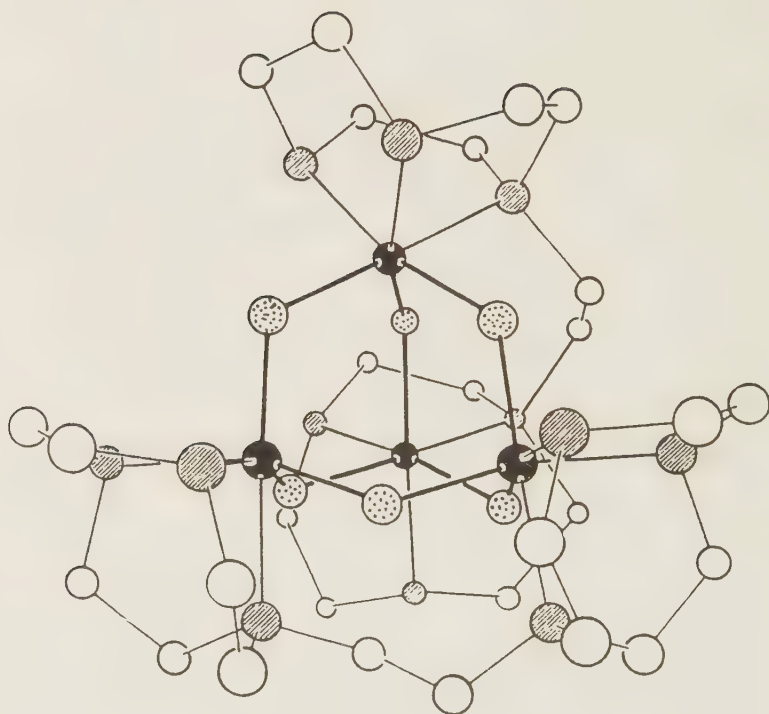
a) Setzt man zwei Teile $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in siedendem, absoluten Ethanol mit einem Teil wasserfreiem $dtne(L^1)$ um, fällt augenblicklich ein weißer Niederschlag der Summenformel $Mn_2C_{14}H_{32}N_6Cl_4$ aus. Die Magnetmessung der paramagnetischen Substanz zeigt bei 298 K ein magnetisches Moment von 6,0 B.M. pro Kern. Der Kurvenverlauf (μ_{eff} vs. T) folgt dem Curie-Weiss'schen Gesetz. An Luft zeigt das IR-Spektrum der weißen Substanz nach 48 h deutliche Wasserbanden (s.IR-S.<41.9a>/S.177). Während dieser Zeit wird keine HCl-Entwicklung festgestellt. Es wird die Anlagerung von zwei Aqua-Liganden an den doppelten 15e-Komplex vorgeschlagen, der eine Luftoxidation folgt (Graufärbung).

b) Läßt man das ethanolische Reaktionsgemisch von $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mit $dtne(L^1)$ lange an der Luft stehen, bilden sich schwarze Kristalle mit der Summenformel

$Mn_4C_{28}H_{64}N_{12}Cl_4O_{22}$. Das IR-Spektrum des Komplexes zeigt eine starke, breite Bande bei 730 cm^{-1} , die dem Mn_4O_6 -Adamantangerüst zuzuordnen ist ⁽⁸⁾ (vgl.Abb:IV-17)

c) Löst man $Mn_2(dtne)Cl_4$ in Wasser, werden nach Zugabe von $Na(PF_6)$ weiße Kristalle der Zusammensetzung $MnC_{14}H_{32}N_6F_{12}P_2$ isoliert. Das gleiche Kation (vgl.IR-S./S.176) wird bei der Umsetzung von zwei Teilen $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mit

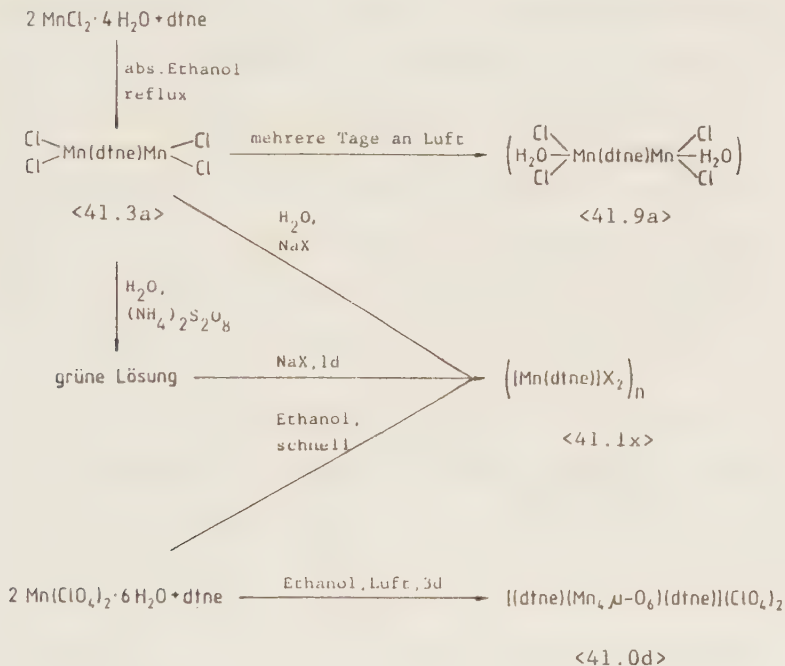
Abb. IV-17



Modell 1: Struktur des komplexen Kations $[\text{Mn}_4(\mu\text{-O})_6(\text{dtne})_2]^{2+}$
nach einem Molekülmodell



einem Teil dtne(L^I) in ethanolischer Lösung bei schnellem Arbeiten erhalten. Oxidiert man Mn(II)-dtne-Komplexe in wässriger Lösung mit (NH₄)₂S₂O₈ bilden sich grüne Lösungen, aus denen bei Zugabe von Na(PF₆) der Komplex



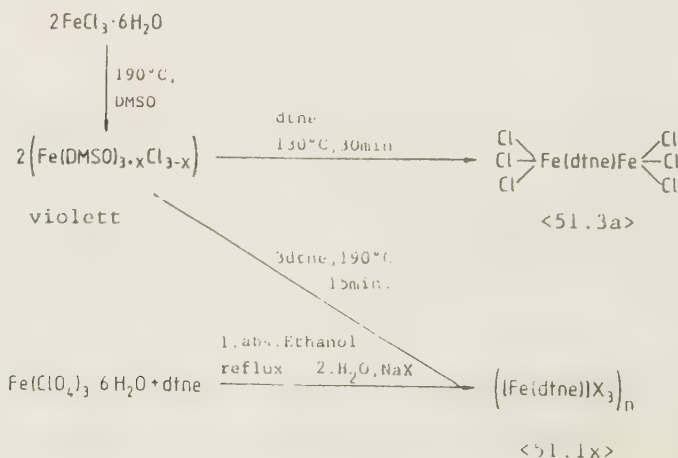
$\{ [\text{Mn(dtne)}](\text{PF}_6) \}_n$ und bei Zugabe von NaI rote Kristalle der Zusammensetzung $\text{MnC}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{I}_4$ isoliert werden. Die Kationen sind Mn(II)-Highspin-Komplexe, da die paramagnetischen Substanzen bei 298 K ein magnetisches Moment größer 6 B.M. pro Kern zeigen.

IV 2.5 Eisenkomplexe

a) Die Darstellung des gelben Neutralkomplexes

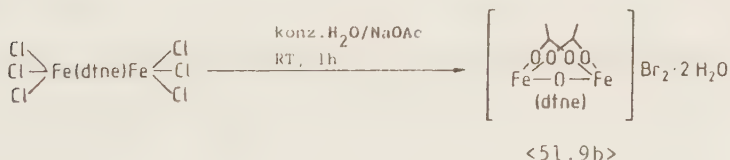
der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_6$ erfolgt nach dem PEDERSEN'schen DMSO-Verfahren (S.32). Die paramagnetische Substanz besitzt bei 298 K ein magnetisches Moment von 5,6 B.M. pro Kern. Eine Wechselwirkung zwischen den Fe-Atomen des 'High Spin'-Zweikernkomplexes ist nicht beobachtet worden. Die Meßwerte der Funktion μ_{eff} vs. T folgen dem Curie-Gesetz. Nach dem gleichen Verfahren sind mit einem großen Überschuß dtne(L^I) rote Kristalle der Summenformel $\text{FeC}_{14}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Br}_3\text{O}_3$ isolierbar.

b) Wesentlich höhere Ausbeuten dieser Verbindung werden bei der Umsetzung von zwei Teilen $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Teil dtne(L^I) in siedendem absoluten Ethanol und Umkristallisieren des Produkts aus NH_4Cl -haltiger, wässriger Lösung in Form des schwarzen Iodids erhalten (ca.60%). Das paramagnetische Kation $([\text{Fe}(\text{dtne})])_n$ ($n = 1$ oder 2) zeigt bei 298 K ein magnetisches Moment von 2,7 B.M. und folgt dem Curie-Weiss'schen Gesetz. Bei oktaedrischen Fe(III)-Komplexen findet man gewöhnlich erhebliche Bahn-



momentbeiträge ⁽⁷²⁾. Die Verbindung ist der zweite bekannte Fe(III)-Lowspin-Komplex in dem das Eisenzentrum von sechs Amin-Donoratomen umgeben ist.

c) Hydrolisiert man $\text{Fe}_2(\text{dtne})\text{Cl}_6$ in wässriger Natriumacetatlösung bei Raumtemperatur, bildet sich eine tiefbraune, klare Lösung. Aus dieser werden mit NaBr dunkelbraune Kristalle der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Br}_2\text{O}_7$ erhalten. Das IR-Spektrum zeigt eine Fe-O-Fe-Bande mittlerer Stärke bei 750 cm^{-1} und Banden bei 1550 und 1440 cm^{-1} , die den gleich-koordinierten Acetatbrücken zuzuordnen sind. Die Magnetmessung zeigt ein magnetisches Moment von 1,9 B.M. (298K) pro Kern. Die antiferromagnetische Kopplung der beiden Fe-Zentren wird mit steigender Temperatur schwächer.

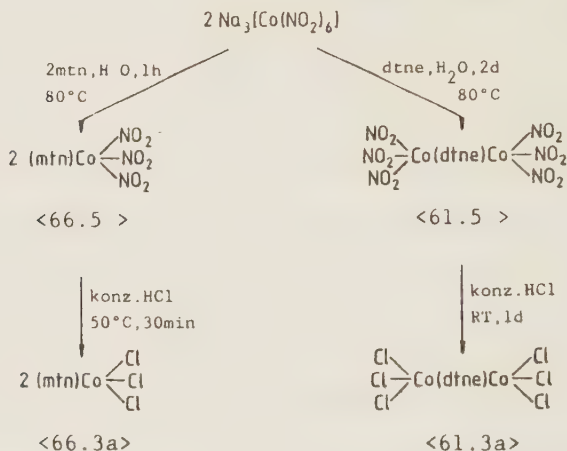


Dieser Komplex ist ein Modell für das Hämyerthrinzentrum. Er besitzt jedoch keine labilen Koordinationsstellen.

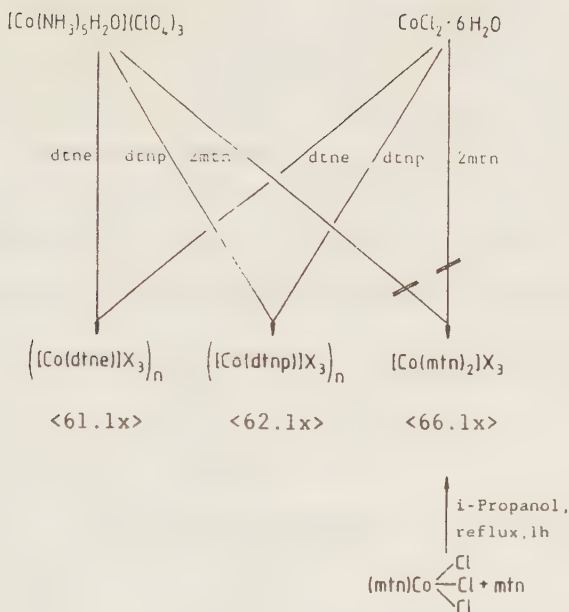
IV 2.6 Kobaltkomplexe

a) Die Darstellung der Co(III)-Ligand-Chloro-Komplexe folgt der SCHMIDT'schen Methode (S.32). Eine wesentlich längere Reaktionszeit als für die analogen $\text{mtn}(\text{L}^4)$ -, $\text{tacn}(\text{L}^0)$ - und $\text{daocn}(\text{L}^4)$ -Komplexe erfordert die Darstellung von $\text{Co}_2(\text{dtne})(\text{NO}_2)_6$. Im zweiten Reaktions-

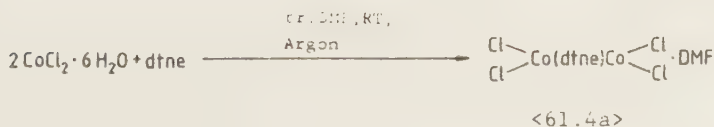
schritt (konz.HCl) ist die Ausbeute umso höher, je milder die Reaktionsbedingungen gewählt werden.



c) Die Umsetzung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ mit $\text{dtne}(\text{L}^1)$ und $\text{dtnp}(\text{L}^2)$ führt glatt zu den N^b -Komplexen. Mit der gleichen Methode ist ein Bis-mtn-Komplex des $\text{Co}(\text{III})$ nicht darstellbar. Auch bei Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Ligandüberschuß in wässriger Lösung und anschließender Luft- oder Peroxid-Oxidation ist der mtn-Komplex nicht darstellbar. Dieser konnte bisher nur über die Zwischenstufe des $\text{Co}(\text{mtn})\text{Cl}_3$ durch Reaktion mit wasserfreiem $\text{mtn}(\text{L}^6)$ in siedendem i-Propanol erhalten werden.

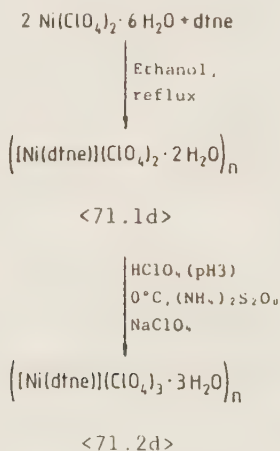


d) Läßt man zwei Teile $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Teil $\text{dtne}(\text{L}^1)$ in wasserfreiem DMF unter Luftausschluß reagieren, wird ein grüner Neutralkomplex der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{Cl}_4\text{O}$ isoliert. Die paramagnetische Substanz zeigt bei 298K ein magnetisches Moment von 5,5 B.M. pro Kern und folgt dem Curie-Weiss'schen Gesetz. Für oktaedrische $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexe werden magnetische Momente zwischen 4,8 - 5,4 B.M. erwartet ⁽⁷³⁾. Dieser $\text{Co}(\text{II})$ -Zweikernkomplex ist an der Luft stabil und zeigt nach drei Tagen keine Änderung seines IR-Spektrums.



IV 2.7 Nickelkomplexe

a) Setzt man $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{dtne}(\text{L}^1)$ (2:1) in siedendem Ethanol um, erhält man blauviolette Kristalle der Summenformel $\text{NiC}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_{10}$. Läßt man vier Teile $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit einem Teil $\text{dtne}(\text{L}^1)$ reagieren, wird ebenfalls das Kation $\{[\text{Ni}(\text{dtne})]^{2+}\}_n$ isoliert. Ein Zweikern-Halogeno-Komplex des Nickels wurde nicht dargestellt.



b) Die Oxidation einer kalt gesättigten, perchlorsauren, wässrigen Lösung (pH 3) des $\text{Ni}(\text{II})$ - dtne -Komplexes bei 0°C mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ führt zu einer grünbraunen Lösung, aus der mit NaClO_4 ein gelb-olivgrüner feinkristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $\text{NiC}_{14}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{O}_{15}$ ausfällt. Das Elektronenanregungsspektrum zeigt Banden bei $(\lambda[\text{nm}](\epsilon[1/\text{mol cm}]))$.

311 (7500) ; 627 (61) ; 935 (24) ; 1158 (12) $\text{Ni}(\text{III})$

363 (16) ; 516 (18) ; 848 (32) ; 917 (31) $\text{Ni}(\text{II})$

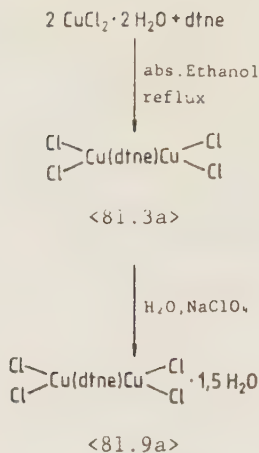
Ähnliche Daten werden auch bei anderen Ni(III)-Verbindungen ⁽⁷⁴⁾ beobachtet: - d-d Übergänge im Bereich 600 - 800 nm,
 - und Metall-Ligand Charge-transfer-
 -Banden bei 200 - 400 nm ⁽⁷⁵⁾.

Das Elektronenanregungsspektrum des $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$ und des dtne-Analogen sind sehr ähnlich. Der Schluß, daß dtne(L^1) eine dem starken Liganden tacn(L^0) ($Dq=1140\text{cm}^{-1}$; $B=980\text{cm}^{-1}$) ähnliche Ligandenfeldstärke besitzt, ist zwar wahrscheinlich jedoch nicht gesichert. Im Fall eines Einkernkomplexes $[\text{Ni}(\text{dtne})]^{2+}$ ist mit einer trigonal-prismatischen Verzerrung der oktaedrischen Umgebung zu rechnen. Die Gleichung $\nu_1(^1A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}) = 10Dq$ ist nur auf oktaedrische Komplexe (z.B. $[\text{Ni}_2(\text{dtne})_2]^{6+}$) anwendbar ⁽⁷⁶⁾.

Selbst in stark (3M) perchlorsaurer Lösung unter Lichtausschluß zeigt der Ni(III)-dtne-Komplex vollständige Zersetzung innerhalb eines Tages. Im Gegensatz zum tacn-Analogen zersetzt sich der Ni(III)-Komplex auch im Feststoff. Ligandoxidation ist aufgrund des um 150 mV positiveren Potential des dtne-Redoxpaares, gegenüber dem des tacn, eine Erklärung für die schnelle Zersetzung des Feststoffs ⁽⁷⁷⁾. Für den Ni(II)-dtne-Komplex wird das bei 298 K erwartete ^(67b) magnetische Moment von 3,2 B.M. pro Kern gemessen (folgt Curie-Gesetz).

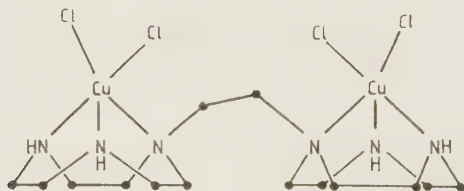
IV 2.8 Kupferkomplexe

a) Setzt man zwei Teile $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit einem Teil dtne(L^1) in siedendem absoluten Ethanol um, wird ein hellblauer Komplex der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_4$ isoliert. Löst man diesen in Wasser, kristallisieren große,

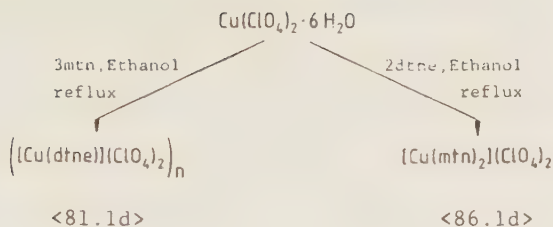


blaue Kristalle mit der Summenformel $\text{Cu}_2\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{O}_{1,5}$. Ein μ_{eff} von 2,1 B.M. und ein temperaturunabhängiger paramagnetischer Kurvenverlauf schließt eine Cu-Cu-Wechselwirkung aus. Ein IR-Spektrenvergleich mit dem einkernigen tacn-Analogen, dessen fünffach-Koordination durch Röntgenstrukturanalysen ⁽⁷⁸⁾ bewiesen ist, läßt auf gleiche Struktur beim $\text{Cu}_2(\text{dtne})\text{Cl}_4$ -Komplex schließen.

Abb. IV. 18



c) Setzt man zwei Teile $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Teil $\text{dtne}(\text{L}^1)$ bzw. zwei Teilen $\text{mtn}(\text{L}^6)$ um, werden Komplexe der Summenformel $\text{CuC}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot (\text{dtne})$ und $\text{CuC}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_8 / (\text{mtn})$ isoliert.

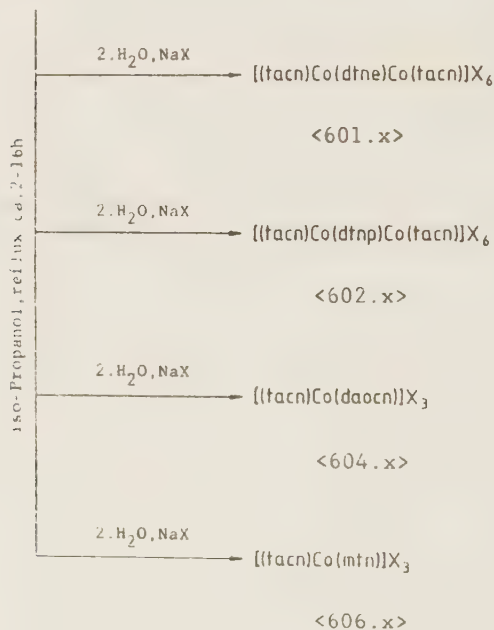


IV 2.9 Zinkkomplexe

a) Ein weißer Zinkkomplex <91.1d> der Zusammensetzung $\text{ZnC}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_9$ ist nach dem oben (IV 2.8c) beschriebenen Verfahren dargestellt worden.

IV 3 Gemischte Komplexe des Kobalts mit zwei unterschiedlichen Triheterozyklen

a) Setzt man zwei Teile $\text{Co}(\text{tacn})\text{Cl}_3$ in siedendem i-Propanol mit einem Teil $\text{dtne}(\text{L}^1)$ oder $\text{dtnp}(\text{L}^2)$, bzw. zwei Teilen $\text{daocn}(\text{L}^3)$ oder $\text{mtn}(\text{L}^4)$ um, werden die gemischten N^6- , bzw. $\text{N}^5\text{O}-$ Komplexe des $\text{Co}(\text{III})$ erhalten.

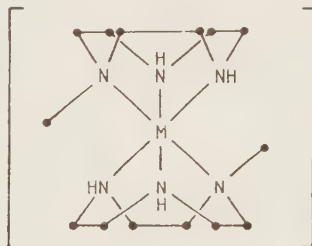


Die Rohprodukte werden aus angesäuertem Wasser (pH 5) umkristallisiert, und durch säulenchromatographische Trennung über den stark sauren Kationenaustauscher Sephadex SP-C-25 von Nebenprodukten ($[(\text{tacn})\text{Co}(\text{tacn})]\text{X}_3$) getrennt.

IV 4 Diskussion der Strukturen der N^6 -Komplexe

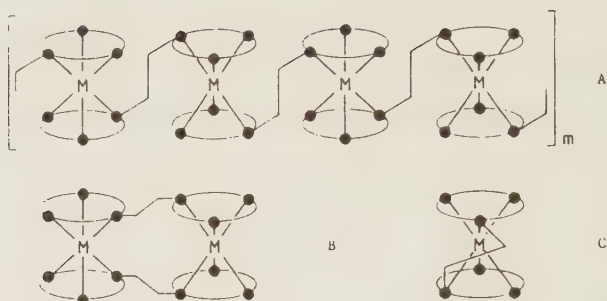
1) Der Ligand tacn bildet ausschließlich oktaedrische N^6 -Komplexe (teilweise trigonal-prismatisch verzerrt). Dies wird durch die Geometrie des Cyclononan-Ringes erzwungen. Die gleiche Geometrie liegt auch bei aliphatisch substituierten tacn-Ringen vor. Aus diesem Grund wird eine oktaedrische Umgebung der $[M^n(mtn)_2]^{n+}$ -Komplexe vorgeschlagen. Da eine cis-Stellung der Methylgruppen sterisch gehindert ist (Modell), wird die trans-Stellung (vgl. (Abb:IV-19) vorgeschlagen.

Abb:IV-19



2) Die oktaedrische Umgebung eines Metallzentrums liegt auch in N^6 -Komplexen mit verbrückten Triazamakrozyklen (dtne, dtnp) vor. Es gibt aber drei Strukturen der dtne- bzw. dtnp-Komplexe, in denen eine oktaedrische Umgebung der Metallzentren verwirklicht werden kann. Jede der drei Anordnungen zeigt die Zusammensetzung $([Co(dtne)]^{3+})_n$ bzw. $([Co(dtnp)]^{+})_n$

Abb:IV-20



Molekülmodelle zeigen, daß die Geometrie der Liganden keine der drei Strukturen verbietet.

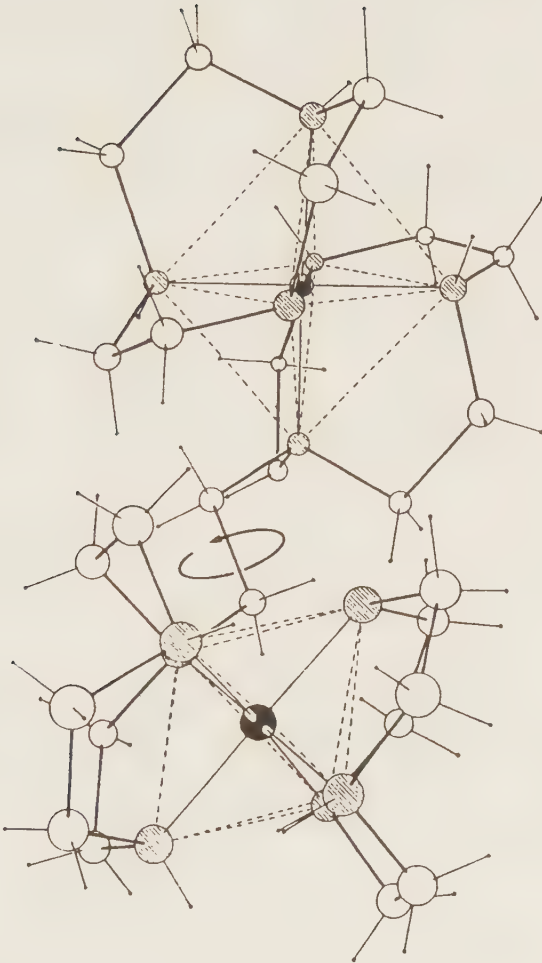
Der sicherste Weg zur Charakterisierung eines Komplexes ist seine Röntgenstrukturanalyse. Da Einkristalle bisher weder vom $(\text{Co-dtne})_n$ noch vom $(\text{Co-dtnp})_n$ gezüchtet werden konnten, ist eine indirekte Bestimmung der Strukturen durchgeführt worden.

Substanzen mit ähnlichen Strukturen zeigen bei gleicher Kationenladung auf einem Kationenaustauscher geringe Laufzeitdifferenzen. Unterschiedliche Kationenladungen erhöhen diese Differenzen stark. Je stärker sich die Strukturen der zu vergleichenden Komplexe voneinander unterscheiden, umso weniger beweiskräftig ist der Schluß von unterschiedlichen Laufzeiten auf unterschiedliche Kationenladung. Aus diesem Grund ist für den Vergleich des $(\text{Co-dtne})_n$ mit $n=1$ der Komplex $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$ geeignet. Für den Vergleich des $(\text{Co-dtne})_n$ mit $n=2$ wurde der gemischte Komplex $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$ dargestellt (vgl. IV-3).

Abb. IV-21

Modell 2:

Struktur des komplexen Kations $[(\text{racn})\text{Co}(\text{dme})\text{Co}(\text{racn})]^{5+}$ nach
einem Molekülmodell



Die Komplexe $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$, $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$ und $(\text{Co-dtne})_n$ werden gemeinsam auf eine Säule mit stark saurem Kationenaustauscher aufgetragen, gründlich mit Wasser gespült und mit 0,5 molarer HCl eluiert. In Tabelle IV-2 sind die Retentionszeiten wiedergegeben.

Tab:IV-2 Retentionszeiten von Co(III)-N⁶-Komplexen

Säulenmaterial: Sephadex SP-C-25

Säulenlänge : 0,2 m

Eluant : 0,5 molare HCl

$[(\text{tacn})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$	$R_t = 80 \text{ min}$
$[(\text{Co}(\text{dtne}))_n]^{3+}$	$R_t = 95 \text{ min}$
$[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$	$R_t = 160 \text{ min}$

Gleiche Ergebnisse werden mit dem Komplextrio $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtnp})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$, $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$ und $(\text{Co-dtnp})_n$ erhalten.

Die Meßwerte aus der Säulenchromatographie sind ein Indiz für die Einkernstruktur (C) der Komplexe $(\text{Co-dtne})_n$ und $(\text{Co-dtnp})_n$. Das Löslichkeitsverhalten der polymeren Struktur (A) sollte sich stark von dem der Strukturen (B), (C) und dem der Bis-Monozyklischen-Komplexe unterscheiden. Dies wird bei keinem der dargestellten N⁶-Komplexe beobachtet.

Weitere Indizien zur Unterscheidung der Strukturen (B) und (C) lassen sich bei genauer Betrachtung der Molekülmodelle finden. Es ist gezeigt worden, daß in den tacn-Komplexen die drei Fünfringe ($\overline{\text{C N M N C}}$) eines Cyclo-nonan-Ringes sowohl im festen Zustand als auch in Lösung

entweder eine $\delta\delta\delta$ - oder eine $\lambda\lambda\lambda$ -Konformation einnehmen. Die Modelle der Komplexe $[\text{Co}(\text{dtne})]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{dtnp})]^{3+}$ zeigen, daß mit zwei optischen Isomeren zu rechnen ist (Abb:IV-25). Nur das Modell des $[\text{Co}(\text{dtnp})]^{3+}$ zeigt aber ein ungespanntes Molekül. Der einkernige Komplex $[\text{Co}(\text{dtne})]^{3+}$ muß stark gespannt sein. Das System kann die Spannung auf unterschiedliche Weise verringern:

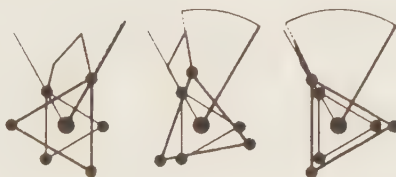
- durch Versetzung der durch die drei N-Atome gebildeten Ebenen der beiden Ringe zueinander

Abb. IV-22



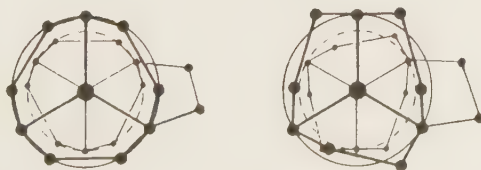
durch trigonale Torsion des Oktaeders

Abb. IV-23



durch eine Verdrillung der tacn-Ringe.

Abb. IV-24



Modell 3 + 4: Isomere Strukturen des komplexen Kations $[\text{Co}(\text{dtrne})]^{3+}$. (Molekülmodelle)

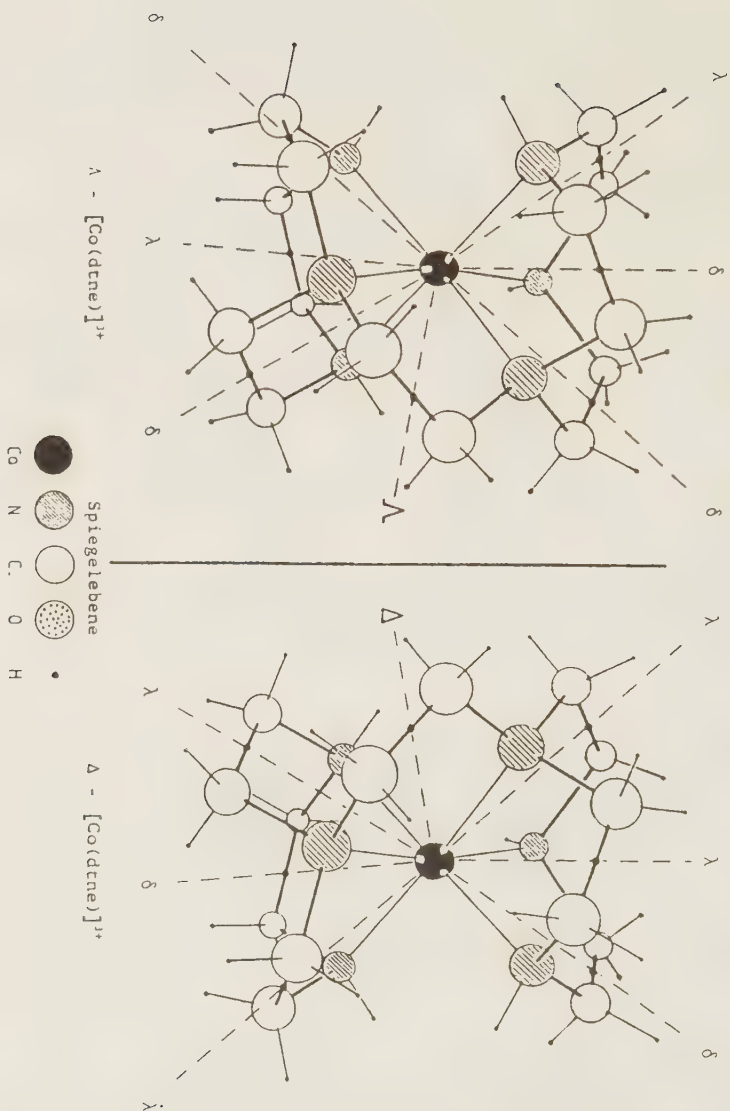
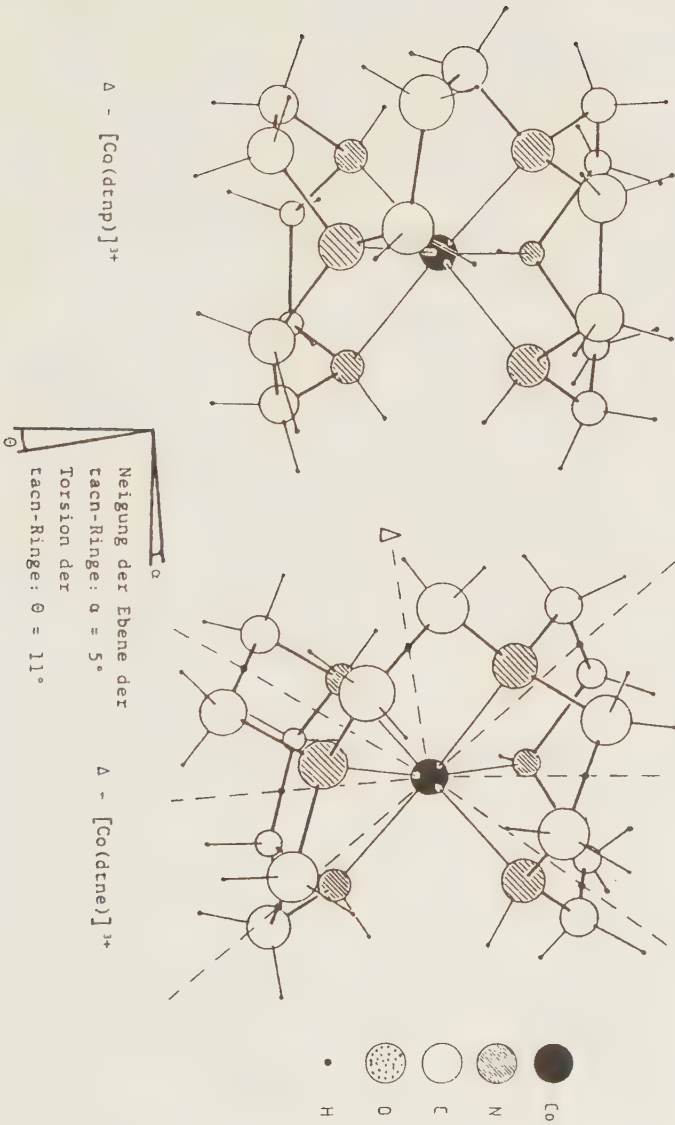


Abb. IV.26

Modell 4 + 5: Strukturen der komplexen Kationen $[\text{Co}(\text{dne})]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{dnnp})]^{3+}$. (Molekülmodelle)

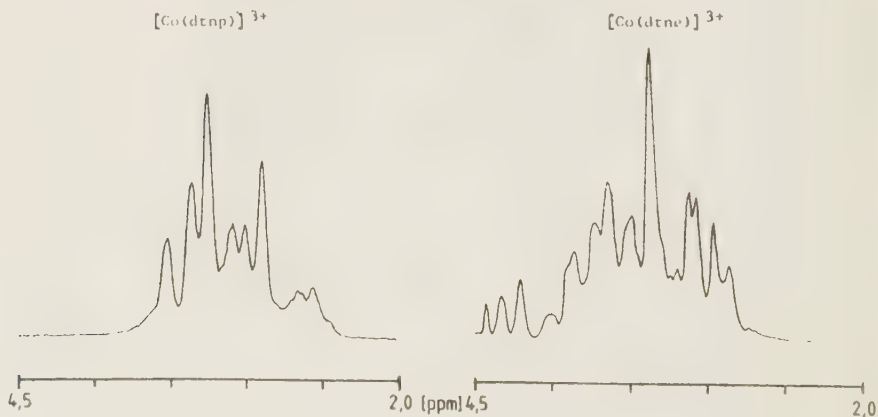


Wie weit jede dieser Möglichkeiten im realen Komplex verwirklicht ist, wird eine Röntgenstrukturanalyse zeigen. Jedoch läßt sich am Modell des $[\text{Co}(\text{dtne})]^{3+}$ erkennen, daß eine $\delta\delta\delta$ - oder $\lambda\lambda\lambda$ -Anordnung der Ringe zu einer sehr starken Erhöhung der Molekülspannung führt. Dies ist im $[\text{Co}(\text{dtnp})]^{3+}$ -Modell und in den symmetrisch gebauten Modellen des $[\text{Co}_2(\text{dtne})_2]^{6+}$ und $[\text{Co}_2(\text{dtnp})_2]^{6+}$ nicht feststellbar.

Liegt das $(\text{Co-dtne})_n$ als Einkernkomplex vor, ist die Zahl der äquivalenten Protonen gegenüber der der Komplexe $[\text{Co}(\text{dtnp})]^{3+}$, $[\text{Co}_2(\text{dtnp})_2]^{6+}$ und $[\text{Co}_2(\text{dtne})_2]^{6+}$ vermindert. Das H^1 -NMR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{dtne})]^{3+}$ soll deshalb eine kompliziertere Aufspaltung als die Signale der anderen drei Komplexe - damit mehr Signale - zeigen. Diese theoretische Überlegung wird durch die H^1 -NMR-Spektren des $(\text{Co-dtne})_n$ und $(\text{Co-dtnp})_n$ bestätigt (vgl. Lit. (79)).

Abb. IV-27

H^1 -NMR-Spektren der Bromide der komplexen Kationen



Es wird als weiteres Indiz für die Einkernstruktur des $(\text{Co-dtne})_n$ gewertet.

Auffallend an allen $(\text{M}_1(\text{dtne})_1)_n$ -Komplexen sind die, im Vergleich zu tacn-Analogen, extrem hohen Werte der molaren Extinktionskoeffizienten.

Tab:IV-3 Elektronenanregungsspektren

Vergleich der dtne- und Bis-tacn-Komplexe (80,81,
gemessen bei 25°C, λ in [nm] und ϵ in $[\frac{1}{\text{mol cm}}]$)

Ligand	dtne				tacn			
Kation	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
Cr(III)	360	142	481	280	340	64	439	88
Fe(III)	355	772	457	464	336	288	430	82
Co(III)	346	230	495	325	333	89	458	100
Ni(II)	363	16	516	18	308	12	505	5
	848	31	917	31	800	7	870	sh
Ni(III)	311	7700	627	61	312	7200	570	65
Cu(II)	646	126	-	-	620	360	1234	48

Elektronische und strukturelle Änderungen zeigen einen großen Einfluß auf den molaren Extinktionskoeffizienten eines Komplexes. Die in der Einleitung erwähnten 'caged-metal-complexes' von SARGESON et.al. bilden die bisher einzigen in der Literatur beschriebenen Co(III)-Komplexe mit ebenso extrem hohen ϵ -Werten wie der Co(III)-dtne-Komplex (vgl. Tab:IV-4,5).

Tab:IV-4 Werte der Elektronenanregungsspektren einiger
Co(III)-All-Amin-Komplexe bei 25°C (17,82,83

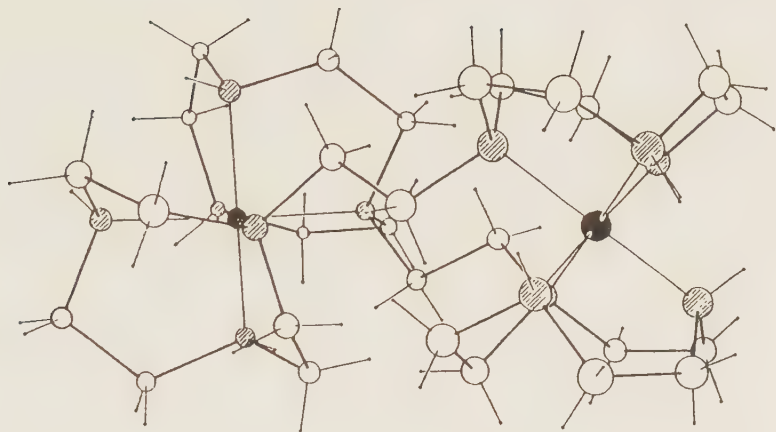
Kation	λ [nm]	ϵ $\left[\frac{1}{\text{mol cm}}\right]$	λ [nm]	ϵ $\left[\frac{1}{\text{mol cm}}\right]$
$[\text{Co(en)}_3]^{3+}$	340	74	469	84
$[\text{Co(dien)}_2]^{3+}$	341	105	466	137
$[\text{Co(tacn)}_2]^{3+}$	333	89	458	100
$[\text{Co(dpt)}_2]^{3+}$	361	119	512	87
$[\text{Co(reatn)}]^{3+}$	347	198	480	242
$[\text{Co(azasartacn)}]^{3+}$	348	285	482	303
$\{[\text{Co(dtne)}]^{3+}\}_n$	346	230	495	325
$[\text{Co(amsartacnH)}]^{3+}$	349	269	488	334

Die ϵ -Werte aus den Elektronenanregungsspektren der hier dargestellten Co(III)-N⁶-Komplexe lassen sich problemlos interpretieren, wenn die Einkernstruktur des $(\text{Co-dtne})_n$ -Komplexes angenommen wird.

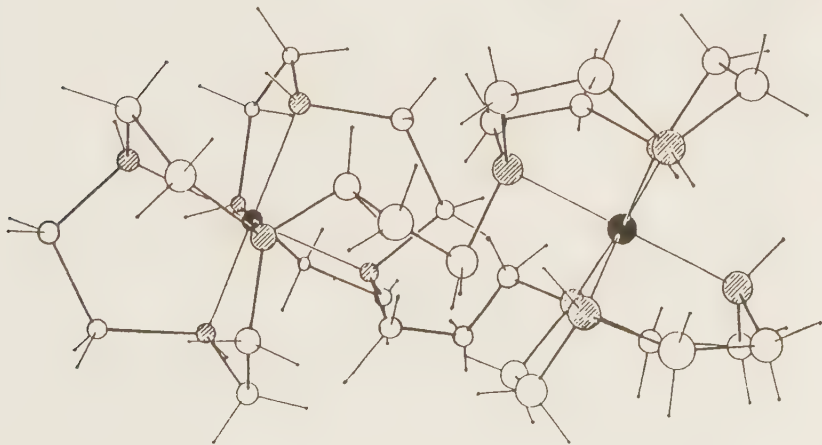
Tab:IV-5 Elektronenanregungsspektren der dargestellten
gemischten Co(III)-N⁶-Komplexe bei 25°C

Kation	λ [nm]	ϵ $\left[\frac{1}{\text{mol cm}}\right]$	λ [nm]	ϵ $\left[\frac{1}{\text{mol cm}}\right]$
$[\text{Co(tacn)}_2]^{3+}$	333	89	458	100
$[\text{Co(mtn)}_2]^{3+}$	348	145	510	169
$[\text{Co(dtne)}]^{3+}$	346	230	495	325
$[\text{Co(dtnp)}]^{3+}$	346	151	493	187
$[\text{Co(tacn)(mtn)}]^{3+}$	342	100	481	120
$[\text{Co}_2(\text{tacn})_2(\text{dtne})]^{6+}$	343	2·146	492	2·162
$[\text{Co}_2(\text{tacn})_2(\text{dtnp})]^{6+}$	342	2·116	491	2·123

Abb. IV-2b



Modell 6 + 7: Strukturen der komplexen Kationen



Die ϵ -Werte der gemischten Komplexe ($[\text{Co}(\text{tacn})_2(\text{dtne})]^{6+}$, $[\text{Co}(\text{tacn})_2(\text{dtnp})]^{5+}$) geben den 'halben' Effekt des elektronischen Einflusses der Monosubstitution des tacn-Ringes wieder. Die ϵ -Werte liegen deutlich unter 200 l/mol·cm. Der 'volle' Effekt der Monosubstitution (elektronisch) zeigt sich beim $[\text{Co}(\text{mtn})_2]^{3+}$. Dessen ϵ -Wert liegt ebenfalls unter 200 l/mol·cm. Die Einkern- und Zweikernstruktur des $(\text{Co-dtnp})_n$ als auch die Zweikernstruktur des $(\text{Co-dtne})_n$ lassen keine strukturellen Änderungen der Co-Umgebung im Modell erkennen. Dagegen erzwingt die Einkernstruktur des $(\text{Co-dtne})_n$ durch die Ligandengeometrie (kurze Ethylenbrücke) eine starke Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Co-Zentrums. Der ϵ -Wert (< 200 l/mol·cm) des $(\text{Co-dtnp})_n$ läßt sich als 'voller' elektronischer Effekt der Monosubstitution der tacn-Ringe interpretieren. Der extrem hohe ϵ -Wert (> 300 l/mol·cm) des $(\text{Co-dtne})_n$ ist dagegen als die Summe aus 'vollem' elektronischen Effekt und des strukturellen Effekts durch die gespannte, kurze Ethylenbrücke zu erklären.

Natürlich ist aus dem Vergleich der Elektronenanregungsdaten der wenigen Komplexe nicht zu entscheiden, welche der drei zu Beginn des Kapitels beschriebenen strukturellen Verzerrungen diesen Einfluß auf den ϵ -Wert des $(\text{Co-dtne})_n$ -Komplexes verursachen.

Das eindeutigste Indiz für die Einkernstruktur (C) des $(\text{Co-dtne})_n$ zeigt die Auswertung der zyklischen Voltammogramme.

Wie Tab:IV-6 zeigt, liegen die Potentiale der $M^{3+/2+}$ - $M^{3+/2+}$ - Übergänge der 1(dtne)/1(Metall)-Komplexe bei positiveren Werten als bei den tacn-Analogen.

Tab:IV-6 Elektrochemische Daten der Redoxpaare

$\{[M(dtne)]^{3+/2+}\}_n$ ($[M(tacn)_2]^{3+/2+}$) bei 25 °C

M	Medium / Elektrode	$E_{1/2}, V$ (vs. NHE)	E_p^2, mV	$I_{p,b}/I_{p,f}$	c.f.-corr. ³
Cr	A/HMDE	-0,76	66	0,96	0,59
	(B/HMDE)	(-1,14)	(63)		
Mn	B/GC	+0,88 ^a	105	0,71	0,64
	(B/GC)	(+0,62 ^a)	(120)		
Fe	A/GC	+0,40	120	0,90	0,64
	(C/GC)	(+0,13 ^a)	(60)		
Co	C/HMDE	-0,02 ^a	72	1,02	0,50
	(B/HMDE)	(-0,41)	(70)		
Ni	B/Pt	+1,10	100		0,73
	(B/GC)	(+0,95)	(75)		

1. A, 0,1M [TMA]Br
2. peak-potential-difference bei scan rate 0,1 Vs⁻¹
3. peak-current funktion korrigiert für Elektrodenoberfläche ($AV^{-1/2}s^{1/2}mol^{-1}cm$)
4. $E_{1/2}^2 = -0,02$ V mit diff. Pulspolarographie gemessen.

a. bei 4°C

Dafür scheinen zwei Faktoren verantwortlich zu sein. Ein elektronischer Faktor -im Co(dtne) und Co(dtnp) sind zwei sekundäre Amine durch tertiäre ersetzt-, und ein sterischer Faktor. Wie schon anhand der Molekülmodelle erläutert, ist beim $[Co(dtne)]^{3+}$ eine wesentlich stärkere Molekülspannung als beim $[Co(dtnp)]^{3+}$ vorhanden. Eine Vergrößerung des Abstandes der tacn-Ringebenen im reduzierten

Komplex, vergrößert diese Spannung beim $[\text{Co}(\text{dtne})]^{3+}$ wesentlich stärker, als bei der längeren und flexibleren Propylenbrücke des $[\text{Co}(\text{dtnp})]^{3+}$. Man erwartet also für das $[\text{Co}(\text{dtnp})]^{3+}$ einen etwas stabileren Co(II) -Komplex. Diese Vermutung bestätigt sich, da das Potential des $(\text{Co-dtnp})_n$ 75 mV negativer liegt als das des $(\text{Co-dtne})_n$. Hätte dieser Effekt elektronische Ursachen, müßte er sich im ungespannten Zweikernpaar wiederholen. Bei der Zweikernstruktur des $(\text{Co-dtne})_n$ erwartet man eine sterische Begünstigung eines größeren Co-N-Abstands und damit einen stabileren Co(II) -Komplex.

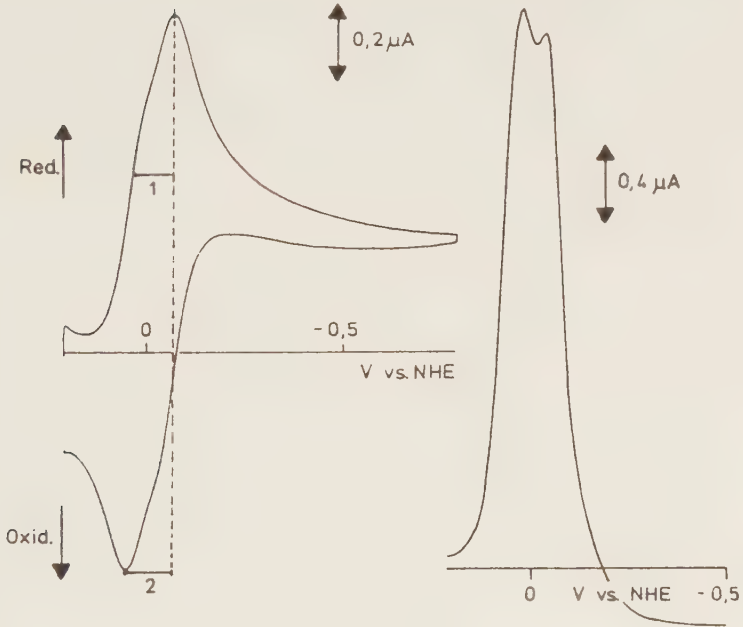
Tab:IV-7 Elektrochemische Daten der Redoxpaare der dargestellten N^6 -Co-Komplexe bei 25 °C

Kationenpaare $3+/2+$	$E_{1/2}$ V vs.NHE	
$(\text{tactn})\text{Co}(\text{tactn})$	-0,41	reversibel
$(\text{mtn})\text{Co}(\text{mtn})$	+0,07	quasi-reversibel
$\text{Co}(\text{dtne})$	-0,02	reversibel
$\text{Co}(\text{dtnp})$	-0,09	reversibel
$(\text{tactn})\text{Co}(\text{mtn})$	-0,17	reversibel
$(\text{tactn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tactn})$	+0,03/-0,05	diff.pulspolarograph.
$(\text{tactn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tactn})$	(-0,05)	

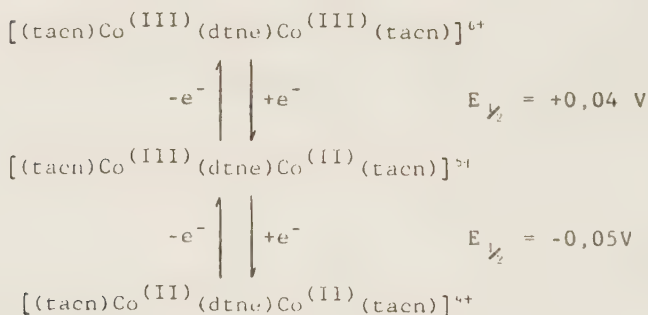
Ein interessanter Effekt läßt sich beim $[\text{Co}(\text{dtne})-(\text{tactn})_2]^{6+}$ beobachten. Das zyklische Voltammogramm (Abb:IV-29) zeigt eine Schulter an der linken Seite des Reduktionspeaks und eine an der rechten Seite des Oxidationspeaks. Da sich weder Form noch Position der Signale

Abb. 1V-29

Zyklisches Voltammogramm und differentielles Pulspolarogramm
des komplexen Kations $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$



trotz wiederholtem Abfahrens des Spektrums ändern, liegt ein reversibler Redoxprozeß vor. HERRMANN (84) konnte durch Aufnahme und Auswertung der differentiellen Pulspolarogramme zwei Redoxpotentiale bestimmen. Das Peakstromverhältnis bleibt bei unterschiedlichen 'Scan-Rates' konstant, weshalb im Rahmen der Zeitskala der CV-Messung auf chemische Stabilität, sowohl der reduzierten, als auch der oxidierten Form geschlossen wird. Obwohl bisher keine Coulometrischen Messungen vorliegen, werden über den Vergleich der Peakstromverhältnisse des Zweikernkomplex-Paares mit dem des Einkern-Paares $[\text{Co}(\text{dtne})]^{3+/2+}$ zwei Einelektronenschritte vorgeschlagen.



Alle Eigenschaften des Komplexes $(\text{Co-dtne})_n$ sind durch die Einkernstruktur dieser Verbindung zu erklären. Deshalb muß der Komplex als $[\text{Co}(\text{dtne})]X_3$ formuliert werden. Durch Vergleich der peak-currant-Funktion des $[\text{Co}(\text{dtne})]X_3$ mit der des $(\text{Co-dtnp})_n$ läßt sich dessen Einkernstruktur bestimmen.

IV 5 Diskussion der Strukturen der N^3 -Komplexe

Es sind, je nach Zahl der Brückenliganden 3 Strukturtypen möglich (vgl. Abb: IV-31 und IV-32).

Zweikernkomplexe mit einem Brückenliganden sind bisher nicht dargestellt worden.

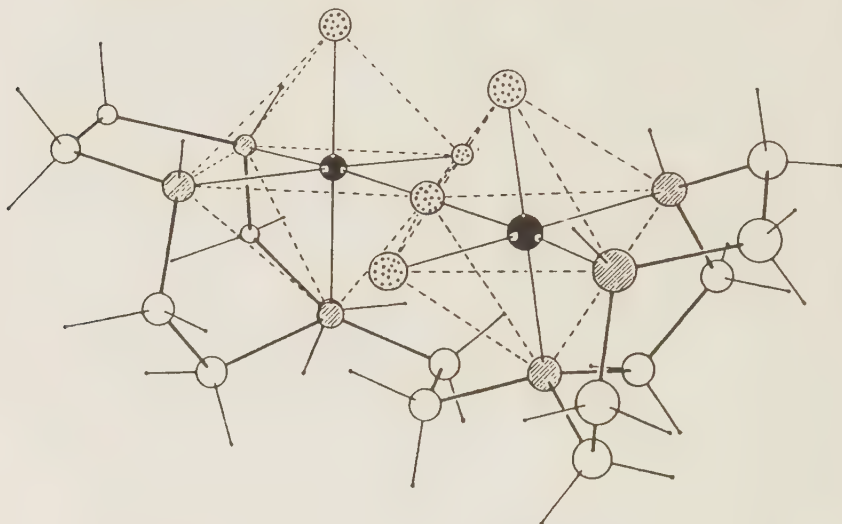
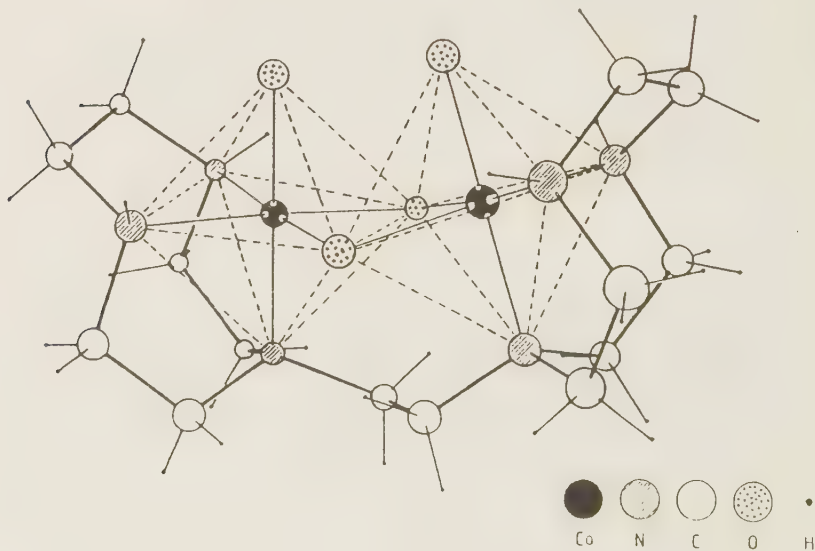
Als Beispiel für einen Zweikernkomplex kann die Verbindung <11.9 > betrachtet werden. Die einzähnig gebundenen Karbonat-Liganden stehen durch die Ligandengeometrie cis-ständig zueinander.

Das Modell eines Zweikernkomplexes mit drei Brückenliganden zeigt eine große Spannung. Diese kann durch μ -Liganden mit weiterem Biß vermindert werden. Ein Beispiel für diesen Strukturtyp bildet der neue Hämerithrin-Modellkomplex <51.9b> (Abb: IV-32).

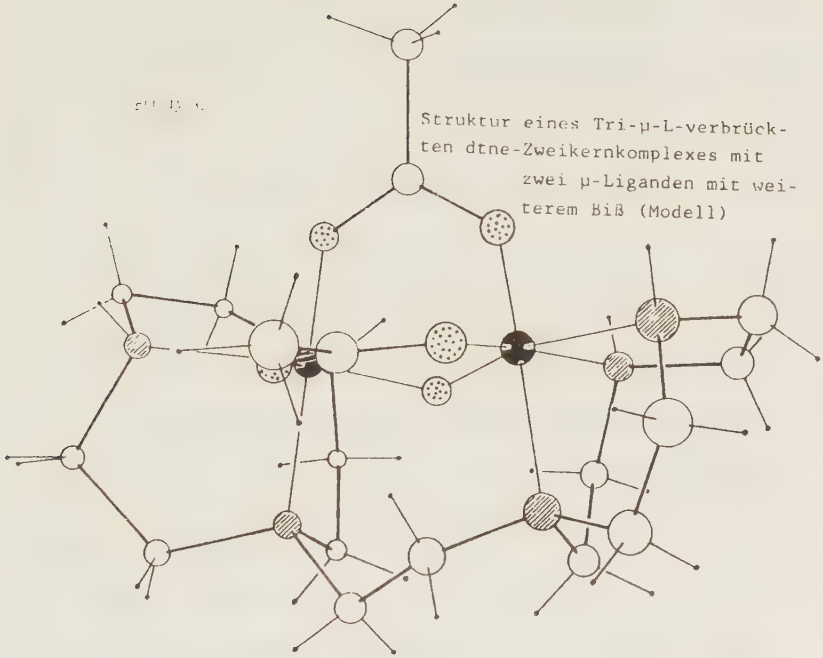
Sind keine Brückenliganden im Komplex vorhanden, kann eine der in Abb: IV-30 gezeigten Strukturen vorliegen, da das Molekül um drei Einfachbindungen frei (RT) rotieren kann.

Abb: IV-30

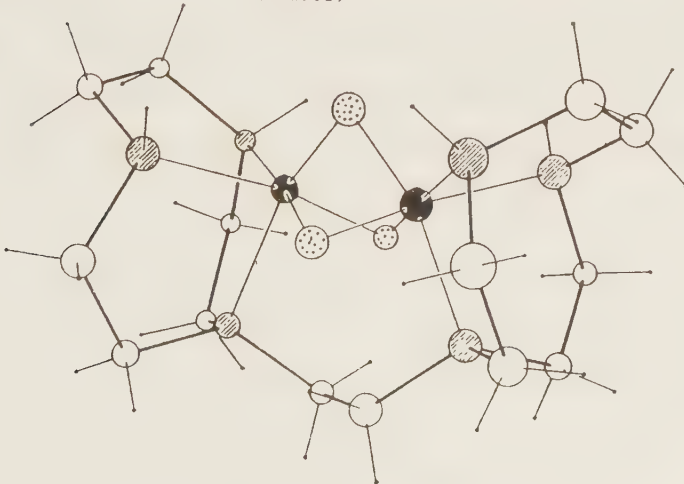


Abb. IV-34Struktur eines μ -L-verbrückten dtne-Zweikernkomplexes (Modell)Struktur eines Di- μ -L-verbrückten dtne-Zweikernkomplexes (Modell)

Struktur eines Tri- μ -L-verbrückten dtne-Zweikernkomplexes mit zwei μ -Liganden mit weiterem Biß (Modell)



Struktur eines Tri- μ -L-verbrückten dtne Zweikernkomplexes (Modell)



V Präparativer Teil

V 1 Ligandsynthesen

V 1.1 Darstellung von tacn

N,N',N''-Tri(p-tolylsulfonyl)-diethylentriamin

206,3 g (2 mol) Diethylentriamin und 252 g (6,3 mol) Natriumhydroxid wurden in einem 6 l - Vierhalskolben (fit. Thermometer, Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter) vorgelegt, mit einem Eisbad gekühlt und die Vorlage mit 1,5 l Wasser versetzt. 1163,0 g (6,1 mol) Tolylsulfonylchlorid wurden in 2,5 l Ether gelöst und in den Tropftrichter gegeben. Sobald die Temperatur der Vorlage 10°C erreichte, wurde mit dem Zutropfen begonnen. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 8 und 14°C lag und durch heftiges Rühren eine gute Wärmeableitung gewährleistet war. Es wurde für eine weitere Stunde weitergerührt und das Eisbad erneuert. Sobald die Suspension Raumtemperatur erreichte, wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Das weiße Rohprodukt wurde über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und aus siedendem Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 87 % d. Th.; Smp. 170°C;

N,N',N''-Tri(p-tolylsulfonyl)-diethylentriamin- -dinatriumsalz

452,6 g (0,8 mol) N,N',N''-Tri(p-tolylsulfonyl)-diethylentriamin wurden in 4 l abs. Ethanol unter Rückfluß suspendiert. 810 ml einer 2-molaren Natriumethanolatlösung wurden zur Vorlage gegeben und gerührt bis alles

Trisulfonamid gelöst war. Diese Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und, mit Kristallisationskeimen versehen, über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die ausgefallenen farblosen Nadeln wurden über eine G2-Fritte scharf abgesaugt, einmal mit eiskaltem abs. Ethanol gewaschen und am ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 96 % d. Th.;

Ethan-1,2-di(p-tolylsulfonat)

248,2 g (4 mol) 1,2-Dihydroxyethan, 1582,4 g (8,3 mol) Tolylsulfonylchlorid und 1,6 l Aceton wurden in einen 6 l - Vierhalskolben (fit. Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer) vorgelegt. 400 g (10 mol) Natriumhydroxid wurden in 1,2 l Wasser gelöst, auf Raumtemperatur abgekühlt und in den Tropftrichter gegeben. Die Vorlage wurde im Eisbad gekühlt und sobald die Temperatur auf 14°C gesunken war, mit dem Zutropfen begonnen. Während der Zugabe lag die Temperatur der Reaktionslösung zwischen 8 und 14°C. War alle Natronlauge zugegeben, wurde für eine Stunde im Eisbad und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. 0,5 l Wasser wurden zur Suspension gegeben, diese um ca. 1 l Aceton im WSPV verringert und dann in 5 l eiskaltes Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und bei 90°C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Das weiße Rohprodukt wurde aus siedendem Aceton umkristallisiert und die Mutterlauge aufgearbeitet.

Ausbeute: 85 % d. Th.; Smp. 124°C;

N,N',N''-Tri(p-tolylsulfonyl) 1,4,7-triazacyclononan

609,7 g (1 mol) Dinatriumsalz wurde in 3,8 l wasserfreiem DMF bei 105°C im 6 l - Vierhalskolben (fit. Rückflußkühler mit Trockenrohr, KPG-Rührer, Kontaktthermometer, Tropftrichter) suspendiert. 370,4 g (1 mol) Ditosylat wurden in 1,2 l wasserfreiem DMF gelöst und innerhalb von 2 h zur Vorlage getropft. Es wurde 4 h nachgerührt; dann auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig in 25 l Eiswasser eingegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde über eine G4-Fritte abgesaugt, über Nacht bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und aus 4 l siedendem Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 76 % d. Th.; Smp. 220°C;

1,4,7-Triazacyclononantrihydrobromid

591,8 g (1 mol) zyklisches Trisulfonamid wurde mit 980,7 g (10 mol) konz. Schwefelsäure in einem 2 l - - Zweihalskolben (fit. Rückflußkühler mit Trockenrohr, gr. Magnetührfisch, Kontaktthermometer) 54 h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelbraune Lösung zu 4 l stark gerührtem abs. Ethanol getropft ohne diesen zum Sieden zu bringen. Die ethanolische Suspension wurde abgekühlt, mit 1 l wasserfreiem Ether versetzt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der ausgefallene braun-weiße Niederschlag wurde scharf abgesaugt, mit wasserfreiem Ether gewaschen und getrocknet. Das Trihydro-sulfat wurde in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen heißer konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Unter ständigem Rühren fiel beim Abkühlen weißes

zyklisches Trihydrobromid aus, welches abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei 110°C getrocknet wurde.

Ausbeute: 90 % d. Th.; Smp. 276°C (Z)

1,4,7-Triazacyclononan

186,0 g (0,5 mol) 1,4,7-Triazacyclononantrihydrobromid wurden mit 100 ml Wasser suspendiert und in einen 2 l - Zweihalskolben (fit. Wasserabscheider, Rückflußkühler) vorgelegt. Es wurde 1 l Benzol zugegeben und auf 0°C gekühlt. 64,0 g (1,6 mol) Natriumhydroxid wurden in 180 ml Wasser gelöst, auf 0°C gekühlt und unter heftigem Rühren langsam zur Vorlage gegeben. Das Azeotrop wurde unter starkem Rückfluß destilliert und das Wasser entfernt.

Schied sich kein Wasser mehr ab, wurden 5 g Natriumhydroxid zur Benzolsuspension gegeben und für mindestens eine weitere Stunde destilliert. Die Suspension wurde abgesaugt, der Niederschlag dreimal mit heißem, trockenem Benzol gewaschen und die vereinigten Filtrate (über festem NaOH) in einen 2 l - Einhalskolben abgesaugt (ÖPV). Am Rotationsverdampfer (mit H₂SO₄ Trockenflasche) wurde das Benzol im Vakuum entfernt und der Rückstand 20 min. bei 80°C von letzten Benzolresten befreit. Die zurückbleibende, sehr schwach gelbe, ölige Flüssigkeit wird über Nacht bei Raumtemperatur zu einer festen kristallinen Masse.

Ausbeute: 95 % d. Th.; Smp. 62°C;

V 1.2 Darstellung von temtn

N,N',N''-Tri(2-mercaptoethyl)-1,4,7-triaza-
cyclononan

12,92 g (0,1 mol) 1,4,7-Triazacyclononan wurden in 100 ml trockenem, mit Argon gespültem Toluol gelöst und auf 130°C erhitzt. Unter heftigem Rückfluß wurden 45,06 g (0,3 mol) Ethyl-2-mercaptoethylcarbonat innerhalb 1 h zugeotropft. Es wurde für eine weitere Stunde auf 130°C gehalten, dann das Toluol abdestilliert, und im Vakuum für 2 h der Rückstand auf 150°C und 30 min. auf 200°C erhitzt. Der zähe braune Rückstand wurde in siedendem Ethanol aufgenommen und bei Raumtemperatur mit trockenem mit Argon verdünntem HCl gefällt. Das Ethanol wurde am ÖPV entfernt und der Rückstand in trockenem Benzol aufgenommen und abgesaugt. Der Rückstand wurde aus mit Argon entgastem Wasser fraktioniert kristallisiert, abgesaugt und der Rückstand über Nacht im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 69 % d. Th.;

V 1.3 Darstellung von mtn, dtne und dtnp

N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)-1,4,7-triazacyclononan

371,9 g (1 mol) 1,4,7-Triazacyclononantri-hydrobromid wurden in einen 4 l - Vierhalskolben (fit. Thermometer, Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter) vorgelegt und mit einem Eisbad gekühlt. 170,0 g (4,25 mol) Natriumhydroxid wurden in 750 ml Wasser gelöst, auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam zur kräftig gerührten Vorlage gegeben. 357,5 g (1,875 mol) p-Tolylsulfonylchlorid wurden in 800 ml Ether gelöst und in den Tropftrichter gefüllt. Hatte die Vorlage eine Temperatur von 0°C erreicht, wurde die Tosylchloridlösung sehr gleichmäßig, und so langsam zugetropft, daß die Temperatur der Vorlage nicht über 1°C stieg. Nach vollständiger Zugabe der Etherlösung wurde für weitere zwei Stunden im Eisbad, und mind. 6 h bei Raumtemperatur, nachgerührt. Der reinweiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen, und über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Das Rohprodukt wurde aufgrund von immer vorhandener Verunreinigung durch Trisulfonamid und der schlechten Löslichkeit in Ethanol einer kombinierten Extraktion/frakt. Kristallisation unterworfen. Dazu wurde die gesamte Menge an Produkt mit je 3 l siedendem Ethanol extrahiert und heiß abgesaugt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt (F 1). Dieser Vorgang wurde wiederholt bis alles Rohprodukt in Lösung gegangen war. Die zweite Hälfte der abgesaugten Niederschläge bestand aus fast reinem zyklischem Disulfonamid, während die erste

Hälfte unterschiedliche Gemische von Di- und Trisulfonamid enthielten, wovon die weniger stark mit Trisulfonamid verunreinigten Fraktionen erneut oben beschriebener Prozedur unterworfen wurden. Die vorgereinigten Produktfraktionen wurden in 50°C warmen Chloroform gelöst und vorsichtig in 5 l warmen Ethanol gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und bei 105°C getrocknet. Das C¹³-Spektrum zeigte keine Trisulfonamidbande. Die hauptsächlich aus Trisulfonamid bestehenden Restfraktionen können zum erneuten Einsatz detosyliert werden.

Ausbeute: (stark abhängig von der Gründlichkeit bei der Trennung) bis zu 80 % d. Th.; Smp. 197°C;

1',2'-N¹,N²-Di(N',N''-di(p-tolylsulfonyl)-
-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan

218,8 g (0,5 mol) Di(p-tolylsulfonyl)-1,4,7-triazacyclononan und 92,6 g (0,25 mol) Ethan-1,2-di(p-tolylsulfonat) wurden in einem 2 l - Zweihalskolben (fit. Rückflußkühler m. Trockenrohr, Stopfen bzw. Kontaktthermometer) in 750 ml trockenem DMF gelöst und 1 h bei 105°C gerührt. Es wurden unter heftigem Rühren 60 g (0,57 mol) wasserfreies Natriumkarbonat vorsichtig zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 18 h bei 120°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer vollständig entfernt, der trockene Rückstand in 1 l Ethanol suspendiert und in 4 l eiskaltes Wasser gegeben. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde über eine G4-Fritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und erst aus siedendem Ethanol, dann aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 81 % d. Th.; Smp. 222°C;

1',3'-N¹,N²-Di(N',N''-di(p-tolylsulfonyl)-
-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)propan

Ausbeute: 69 % d. Th.; Smp. 235°C;

7',8'-N¹,N²-Di(N',N''-di(p-tolylsulfonyl)-
-1,4,7-triazacyclonon-1-yl)p-xylol

Ausbeute: 65 % d. Th.; Smp. 202°C;

Die Darstellung des Propan- und des p-Xylol-verbrückten Liganden erfolgte in analoger Weise mit der entsprechenden Menge an Propan-1,3-di(p-tolylsulfonat) resp. p-Xylol-7,8-di(p-tolylsulfonat).

N-Methyl-N',N''-di(p-tolylsulfonyl)-1,4,7-
-triazacyclononan

218,8 g (0,5 mol) Di(p-tosyl)-1,4,7-triazacyclononan und 93,1 g (0,5 mol) Methyl(p-tolylsulfonat) unter analogen Bedingungen zur Reaktion gebracht, jedoch wurde das aus Wasser ausgefallene Produkt nach dem Waschen zur Detosylierung eingesetzt, da eine Trennung vom 1,4,7-Triazacyclononan in der Stufe der Hydrobromide wesentlich höhere Ausbeuten ergab.

Ausbeute: 77 % d. Th.; Smp. 216°C

1',2'-N,N'-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan

Ausbeute: 96 % d. Th.;

1',3'-N,N'-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)propan

Ausbeute: 88 % d. Th.;

N-Methyl-1,4,7-triazacyclononan

Ausbeute: 91 % d. Th.;

Die freien Liganden wurden nach dem gleichen Verfahren wie unter 1,4,7-Triazacyclononan beschrieben dargestellt.

V 1.4 Darstellung von tedtne

1',2'-N,N'-Di(4,7-di(2-carboxyethyl)-1,4,7-
-triazacyclononyl)ethan

2,85 g (10 mmol) dtne wurden in 25 ml Wasser gelöst.

Eine Lösung von 6,00 g (43 mmol) Bromessigsäure mit 3,60 g (90 mmol) Natriumhydroxid in 40 ml Wasser wurde bei Raumtemperatur zur Aminlösung getropft. Die hellbraune Lösung wurde mit HBr auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und ohne weitere Isolierung zur weiteren Umsetzung eingesetzt.

V 1.5 Darstellung von dann

N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)ethyldiamin

In einem 4 l - Vierhalskolben (fit. KPG-Rührer; Thermometer, Tropftrichter; Rückflußkühler) wurden 120,2 g (2 mol) Ethyldiamin und 172 g (4,3 mol) Natriumhydroxid in 1 l Wasser unter starkem Rühren gelöst. 800,7 g (4,2 mol) Tolylsulfonylchlorid wurden bei Raumtemperatur in 2,5 l Ether gelöst und in den Tropftrichter gegeben. Dann wurde die Vorlage mit einem Eisbad gekühlt. Sobald die Temperatur im Kolben auf 15°C gesunken war, wurde die Zutropfgeschwindigkeit so eingeregelt, daß bei sehr starkem Rühren sich die Temperatur der Vorlage auf 10°C einpegelte. Nach ca. 2,5 h fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Nachdem die etherische Lösung zugetropft war (ca. 4 h), wurde das Eisbad erneuert und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Diese wurde in 5 l Wasser gegeben, über eine G4-Fritte abgesaugt und der Rückstand mit Wasser chloridfrei gewaschen. Das Rohprodukt wurde über Nacht bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und aus 6 l siedendem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 78 % d. Th.; Smp. 161,5°C;

N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)ethyldiamin-

-Dinatriumsalz

184,2 g (0,5 mol) N-Di(p-tolylsulfonyl)ethyldiamin wurden in 3,5 l abs.Ethanol in einem 6 l - Dreihalskolben (fit. KPG-Rührer; Rückflußkühler; Stopfen) zum Sieden erhitzt. 1 l 1-molare siedende Natriumethanolatlsg. wurde so schnell als möglich zur sehr stark gerührten,

siedenden Vorlage gegeben, und die Reste der Ethanolatlösung mit 0,5 l siedendem abs. Ethanol zur Vorlage gespült. Fast augenblicklich fiel ein sehr dichter schlecht rührbarer weißer Niederschlag, der 24 h unter Rückfluß gekocht wurde. Der Ethanol wurde abdestilliert und der Rückstand im ÖPV 24 h scharf getrocknet. Dieser Rückstand wurde mit 3 l wasserfreiem DMF aufgeschlämmt und vollständig in einen 4 l - Vierhalskolben überführt.

Ausbeute: 98 % d. Th.; IR-S.

Diethylether-2,2'-di(p-tolylsulfonat)

In einem 4 l - Vierhalskolben (fit. KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler) wurden 212,2 g (2 mol) 2,2'-Dihydroxydiethylether und 800,7 g (4,2 mol) p-Tosylsulfonylchlorid zu 1,6 l techn. Aceton gegeben. Eine kalte Lösung von 5 mol Natriumhydroxid in 460 ml Wasser wurde in den Tropftrichter gegeben. Sobald die durch ein Eisbad gekühlte Vorlage eine Temperatur von 8°C erreicht hatte, wurde unter heftigem Rühren die Natronlauge mit einer Geschwindigkeit zugetropft, daß diese Temperatur gehalten wurde. Nachdem alle Natronlauge zugegeben war, wurde 1 h mit Eisbad, und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer zu einer hochviskosen Suspension eingengt, die in 5 l Wasser aufgeschlämmt wurde. Der Niederschlag wurde über eine G4-Fritte abgesaugt und der Rückstand mit Wasser chloridfrei gewaschen. Dieser wurde bei 90°C im Trockenschrank geschmolzen und langsam in 2,4 l siedendes Aceton gegeben. Im Kühlschrank kristallisierte reines Produkt aus,

welches abgesaugt und im ÖPV bei Raumtemperatur getrocknet wurde.

Ausbeute: 74 % d. Th.; Smp. 88°C;

N,N'-Di(p-tolylsulfonyl)-4,7-diaza-1-oxacyclononan

Der 4 l - Vierhalskolben aus dem Dinatriumsalz-Ansatz wurde mit Rückflußkühler, Kontaktthermometer, KPG-Rührer und Stopfen ausgerüstet; und zu der Vorlage aus 206,2 g (0,5 mol) N-Di(p-tolylsulfonyl)ethylendiamin in 3 l wasserfreiem DMF wurden 207,3 g (0,5 mol) festes Diethylether-2,2'-di (p-tolylsulfonat) gegeben. Unter Rühren wurde auf 105°C erhitzt und die Reaktionsmischung 6 h bei dieser Temperatur belassen. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Mischung wurde langsam zu 15 l gut gerührtem Eiswasser gegeben. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde über eine G2-Fritte abgesaugt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus ca. 2,0 l siedendem Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 81 % d. Th.; Smp. 206°C;

4,7-Diaza-1-oxacyclononan

109,7 g (0,25 mol) zyklisches Disulfonamid wurden in 800 ml n-Butanol und 600 ml Di-n-butylether in einem 2 l - Dreihalskolben (fit. KPG-Rührer; Rückflußkühler m. Trockenrohr; Stopfen) suspendiert und auf 130°C erhitzt. 63,3 g (2,75 mol) , unter Di-n-butylether in ca. 2 g Stücke geschnittenes, sauberes Natrium wurde Stück für Stück zur Vorlage gegeben, so daß leichter Rückfluß herrschte (Dauer ca. 6 h). Nachdem alles Natrium zugegeben war, wurde ca.

18 h bei 130°C gerührt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur, wurde der Stopfen gegen einen Tropftrichter mit 350 g konz. Salzsäure ausgetauscht. Die Salzsäure wurde mit einer Geschwindigkeit zugetropft, daß die kräftig gerührte Vorlage sich auf eine Temperatur von ca. 60°C erhitzte. Die Suspension wurde vorsichtig mit 150 ml Wasser verdünnt und bis zum nächsten Morgen bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingengt, mit 1,5 l siedendem Wasser aufgenommen und heiß abgesaugt. Evtl. verbliebener Rückstand wurde dreimal mit möglichst wenig siedendem Wasser gewaschen, und das Filtrat mit 1 mol festem Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Durch eine Azeotropdestillation mit Benzol wurde das Wasser entfernt. Das Benzol wurde vom Salz abgesaugt, und der Rückstand mehrmals mit heißem Benzol gewaschen. Die vereinigten Benzolfiltrate wurden mit Natriumhydroxid getrocknet, abgesaugt und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum über eine 12 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die zwischen 123° - 127°C bei 7,8 mbar aufgefangene hellgelbe Fraktion, wurde zur Reinigung nochmals einer Vakuumdestillation unterworfen. Die farblose Fraktion bei 128°C / 7 mbar war sauberes zyklisches Diamin.

Ausbeute: 54% d. Th.;

V 1.6 Darstellung von decnLi_2 4,7-Diaza-1-oxacyclononadiyl-N,N'-di(ethyl-
essigsäureester)

6,51 g (0,05 mol) daocn wurden in einem 500 ml - Zweihalskolben (fit. Tropftrichter) in 50 ml abs. Ethanol gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurden 16,7 g (0,01 mol) α -Bromessigsäureethylester im Laufe einer Stunde zugetropft. Anschließend wurde während zwei Stunden 100 ml 1-molarer Natriumethanolatlsg. zu der auf 0°C gekühlten Vorlage getropft. Es wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Natriumbromid wurde über eine G4-Fritte abgesaugt, und das Filtrat bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde mit 100 ml abs. Ethanol aufgenommen und bei Normaldruck auf die Hälfte destilliert. Die Suspension wurde abgesaugt und das Filtrat am Ölpumpenvakuum über Nacht eingengt. Der zyklische Diessigester war eine hochviskose, gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 85 % d. Th.;

4,7-Diaza-1-oxacyclononadiyl-N,N'-diacetat-
-Dilithiumsalz

9,71 g (25 mmol) daocn-Diessigester wurden mit 2,10 g (50 mmol) Lithiumhydroxidmonohydrat in 100 ml abs. Ethanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der Ethanol wurde im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde weitere 24 h im Ölpumpenvakuum bei 50°C getrocknet. Der weiße kristalline Rückstand war das Dilithiumsalz.

Ausbeute: 98 % d. Th.

Für die Ligandsynthesen wurden chemisch reine Ausgangsverbindungen (96-99%) ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die verwendeten Lösungsmittel waren technischer Qualität, und wurden wie folgt getrocknet.

abs. Ethanol: Technischer Ethanol wurde über Calciumoxid vorgetrocknet, mit Natrium versetzt und destilliert.

tr. DMF : Technisches DMF wurde über Magnesiumsulfat vorgetrocknet und mit frisch regeneriertem Molekularsieb 4Å versetzt.

tr. Toluol : Toluol wurde über flüssigem Natrium getrocknet.

Die zu den Komplexsynthesen eingesetzten Metallsalze wurden in p.a. Qualität verwendet. War diese Qualität nicht käuflich zu erwerben, wurden chemisch reine Verbindungen ohne weitere Reinigung verwendet.

V 2 Komplexsynthesen

1',2'-Ethylendi(1,4,7-triazacyclononyl-4,7-diacetato)di(oxovanadin(IV))

Zu 20 ml einer 0,14-molaren Lösung (2,85 mmol) von tecdtne wurden 0,534 g (2 mmol) Vanadylacetylacetonat gegeben und 15 min. zum Sieden erhitzt. Aus der blauen Lösung fiel beim Abkühlen ein hellblauer Niederschlag aus, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 0,52 g

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanchrom(III) tribomid • H₂O

0,533 g (2 mmol) CrCl₃•6 H₂O wurden in 5 ml DMSO gelöst und bei 190°C auf 3 ml eingeengt. 0,995 g (3,5 mmol) dtne wurden in 3 ml DMSO gelöst und 15 min. auf 130°C erhitzt. Die Ligandlösung wurde tropfenweise mit der Chromsalzlösung bei 130°C versetzt und anschließend 15 min. bei 190°C gerührt. Am Rot-Verdampfer wurde auf 3 ml eingeengt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der orangefarbene Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wurde in bromwasserstoffsäurem Wasser (pH5) gelöst und mit 1 g Natriumbromid versetzt. Die ausgefallenen orangenen Nadeln wurden abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 63 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanhexa-chlorodichrom(III)

0,533 g (2 mmol) CrCl₃•6 H₂O wurden in 10 ml DMSO gelöst und auf 5 ml eingeengt. 0,284 g (1 mmol) dtne wurden in 5 ml DMSO gelöst und 15 min. auf 130°C erhitzt. Die Chromsalzlösung wurde in 30 min. tropfenweise mit Ligandlösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde in 1 h bei gleicher Temperatur gerührt, dann abgekühlt. Der ausgefallene grüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 42 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanhexa-
bromodichrom(III)

1,149 g (2 mmol) $\text{Cr}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden fein verrieben und in trockenem Chloroform suspendiert. Die Suspension wurde im Argonstrom zum Sieden erhitzt, tropfenweise bei Raumtemperatur mit 1 g Br_2 versetzt und 5 h unter Rückfluß gerührt. Der grüne Niederschlag wurde mit einer Argonfritte abgesaugt, das Filtrat in den Reaktionskolben zurückgegeben und der Rückstand mit trockenem Ether gewaschen und getrocknet. Das oben beschriebene Verfahren wurde so oft wiederholt, bis im IR-Spektrum keine Carbonylschwingungen mehr zu beobachten waren. Der tiefgrüne Niederschlag wurde mit trockenem Ether sorgfältig bromfrei gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 85 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanhexa-
carbonyldichrom(0)·H₂O

0,569 g (2 mmol) dtne wurden in 50 ml trockenem DMF gelöst, auf 80°C erhitzt und mit Argon gespült. 1,100 g (5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden zugegeben und 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 80°C abgekühlt, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit heißem Toluol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 73 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(p-hy-
droxo)dicarbonatodichrom(III)·7H₂O

0,868 g (1 mmol) $\text{Cr}_2(\text{dtne})\text{Br}_6$ wurden mit 1,06 g (10 mmol) Na_2CO_3 in 20 ml Wasser gelöst und 6 h bei 60°C gerührt. Die

Reaktionslösung wurde mit 1,353 g (6 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt und abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockenheit eingeengt und in 150 ml absolutem siedendem Ethanol aufgenommen, vom Unlöslichen abgesaugt und abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und bei 90°C getrocknet.

Ausbeute: 44 % d. Th.

Diazaoxacyclononantrichlorochrom(III)

Analoges Verfahren wie bei 11.3a mit 2,665 g (10 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,300 g (10 mmol) daocn.

Ausbeute: 70 % d. Th.

Diazaoxacyclononadiyl-N-diacetatochlorochrom(III)

Analoges Verfahren wie bei 11.3a mit 1,333 g (5 mmol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,290 g (5 mmol) dndaLi₂.

Ausbeute: 88 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanhexa-carbonyldimolybdän(0)

Analoges Verfahren wie bei 11.6 mit 1,162 g (4,4 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0,569 g (2 mmol) dtne.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)-N,N'-1,2-ethandi(dicarbonylnitrosylmolybdän(0))diiodid·H₂O

1,289 g (2 mmol) $\text{Mo}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ wurden zusammen mit 1,380 g (20 mmol) NaNO_2 in 50 ml 1-molarer, mit Argon gespülter Salzsäure suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20°C gerührt, dann abgesaugt. Der Rückstand (Ausgangskomplex) wurde mit wenig 0,5-molarer Salzsäure gewaschen und die vereinigten Filtrate mit 1 g Natriumiodid versetzt.

Die ausgefallenen feinen gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 35 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(iodo-
tricarbonylmolybdän(II)diiodid

1,289 g (2 mmol) $\text{Mo}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ wurden in 30 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und 30 min. mit Argon gespült. Zu dieser Suspension wurden 0,533 g (2,1 mmol) I_2 gegeben und 2,5d bei 20°C gerührt. Der braune Feststoff wurde abgesaugt, mit trockenem Dichlormethan iodidfrei gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 95 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(tri-
oxomolybdän(VI)·2,5 H₂O

1,289 g (2 mmol) $\text{Mo}_2(\text{dtne})(\text{CO})_6$ wurden zu 25 ml 0,5-molarer Salzsäure gegeben und 4 d bei 20°C an der Luft gerührt. Die rotbraune Lösung wurde abgesaugt und das Filtrat mit NH_3 -Lösung auf pH 6 gebracht. Über Nacht fiel ein farbloser, in Wasser schwer löslicher, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 22 % d. Th.

Diazaoxacyclononantrichloromolybdän(III)

0,655 g (2 mmol) $(\text{NH}_4)_2 [\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})_5]$ wurden in 30 ml trockenem, 30 min. mit Argon gespültem, DMF suspendiert. 0,260 g (2 mmol) daocn wurden zur Suspension gegeben und 48 h bei 50°C im Argonstrom gerührt. Der aus-

gefallene olivgrüne Niederschlag wurde mit der Argonfritte abgesaugt, mit trockenem, entgastem DMF gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 93 % d. Th.

Diazaoxacyclononantricarboxylmolybdän(0)

0,533 g (2 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurden zusammen mit 0,260 g (2 mmol) daocn zu einer mit Argon gespülten Lösung von 30 ml Benzol und 40 ml Eisessig gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 52 % d. Th.

Diazaoxacyclononadiyl-N-di(lithiumacetat)tricarboxylmolybdän(0)

Dieser Komplex wurde wie unter 24.6 beschrieben dargestellt. Es wurden 0,533 g (2 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 0,516 g (2 mmol) decnLi_2 eingesetzt.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(tricarboxylwolfram(0))

Dieser Komplex wurde mit 0,775 g (2,2 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 0,285 g (1 mmol) dtne nach dem unter 11.6 beschriebenen Verfahren dargestellt.

Ausbeute: 68 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanmangan(II)iodidtriiodid

1,090 g (2 mmol) $\text{Mn}_2(\text{dtne})\text{Cl}_4$ wurden in 30 ml kalt gesättigter Ammoniumacetatlösung gelöst. Zu dieser Lösung wur-

den 6 Tropfen kalt gesättigter Ammoniumperoxidisulfatlösung gegeben, wobei eine grüne Lösung entstand. Nachdem mit 1,5 g Natriumjodid versetzt wurde, fiel über Nacht ein roter kristalliner Niederschlag, der abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 28 % d. Th.

Wurde die grüne Lösung mit Natriumhexafluorophosphat versetzt, konnten weiße Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 32 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanmangan(II)
di(hexafluorophosphat)

1,090 g (2 mmol) $\text{Mn}_2(\text{dtne})\text{Cl}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ wurden bei 20°C in 15 ml Wasser gelöst und mit Natriumhexafluorophosphat versetzt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 56 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(di-
chloromangan(II))

0,394 g (2 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml trockenem Ethanol unter heftigem Sieden auf 10 ml eingengt. 0,285 g (1 mmol) dtne wurden in 10 ml siedendem trockenem Ethanol gelöst und langsam zu der siedenden Mangansalzlösung getropft. Der fast augenblicklich ausgefallene, reinweiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit abs. Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 89 % d. Th.

Bis N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethan-
hexa-μ-oxotetramangan(IV)tetraperchlorat

0,724 g (2 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden wie oben mit 0,285 g (1 mmol) dtne umgesetzt. Ließ man die ethanolische Lösung 5 d an der Luft stehen (oder 1 d mit Preßluft spülen) so fiel ein schwarzer, in Wasser schwerlöslicher, Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 46 % d. Th.

Wurde obige Umsetzung in konzentrierteren Lösungen durchgeführt, konnte, bei schnellem Arbeiten, ein reinweißer Niederschlag von $[\text{Mn}(\text{dtne})](\text{ClO}_4)_2$ isoliert werden.

Diazaoxacyclononandichloromangan(II)

Dieser Komplex wurde mit 0,394 (2 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,260 g (2 mmol) daocn nach dem unter 41.3 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Ausbeute: 85 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethaneisen
(III)tribromid·3 H₂O

0,540 g (2 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 15 ml DMSO gelöst und bei 190°C gerührt, bis die Lösung auf 5 ml eingengt war. 1,138 g (4 mmol) dtne wurden in 10 ml DMSO gelöst und 1 h bei 130°C mit einem trockenen Gasstrom gespült. Die Eisensalzlösung wurde langsam (1 ml/30 min.) zur 150°C warmen Ligandlösung getropft. Beim langsamen Abkühlen der Reaktionslösung schieden sich an der Glaswand rote Kristalle ab, die vorsichtig auf eine Fritte überführt und abge-

saugt wurden. 10 ml Wasser wurden mit 1 ml konz. NH_3 -Lösung versetzt, dann mit 5-molarer HBr -Lösung auf pH 5 eingestellt. In dieser Lösung wurden 2 g Natriumbromid und die roten Kristalle gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Wassers an der Luft, fielen tiefrote Kristalle aus, die abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute: 17 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethaneisen
(III)triiodid.3 H_2O

0,920 g (2 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml trockenem Ethanol für 30 min. zum Sieden erhitzt. 0,570 g (2 mmol) dtne wurden in 10 ml trockenem Ethanol zum Sieden erhitzt, tropfenweise zur Eisensalzlösung gegeben und 6 h unter Rückfluß gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, in Ammoniumchloridhaltigem Wasser gelöst und mit 2 g Natriumiodid versetzt. Die ausgefallenen schwarzroten Kristalle wurden abgesaugt, Mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 63 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(tri-
chloroeisen(III))

Dieser Komplex wurde mit 0,541 g (2 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,285 g (1 mmol) dtne nach dem unter 11.3 a beschriebenen Verfahren dargestellt.

Ausbeute: 71 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethan-p-oxo-
di(p-acetato)dieisen(III)dibromid.2 H₂O

6,150 g (75 mmol) Natriumacetat wurden in 20 ml Wasser gelöst. 0,487 g (0,8 mmol) Fe₂(dtne) Cl₆ wurden fest zur Natriumacetatlösung gegeben und bei 20° C 30 min. gerührt. Die tiefbraune Lösung wurde mit 10 ml kalt gesättigter Natriumbromidlösung versetzt. Beim langsamen Verdunsten an der Luft fielen tiefbraune Kristalle aus, die abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 32 % d. Th.

Diazaoxacyclononantrichloroeisen(III)

Dieser Komplex wurde mit 0,541 g (2 mmol) FeCl₃.6 H₂O und 0,260 g (2 mmol) daocn nach dem unter 11.3 a beschriebenen Verfahren hergestellt.

Ausbeute: 84 % d. Th.

N-Tri(2-mercaptoethyl)-1,4,7-triazacyclononan-
trichloroeisen(III)

0,838 g (2 mmol) temtn-trihydrobromid und 0,210 g (6 mmol) LiOH.H₂O wurden in 100 ml mit Argon gespültem absoluten Ethanol gelöst. Das Lösungsmittel wurde bis auf 10 ml abdestilliert. 0,541 g (2 mmol) FeCl₃.6 H₂O wurden in 50 ml abs. Ethanol gelöst, zum Sieden erhitzt und 20 min. mit Argon gespült. Die temtn-Lösung wurde unter Argon zur Eisensalzlösung getropft. Der ausgefallene hellbraune Niederschlag wurde nach dem Abkühlen in einer Argonfritte abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 73 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethan-

kobalt(III)tribromid·3H₂O

0,921 g (2 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_3$ wurden in 50 ml Wasser gelöst. 0,570 g (2 mmol) dtne wurden zur Kobaltsalzlösung gegeben und diese 4 h bei 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsdampfer eingeeengt und mit 2 g Natriumbromid versetzt. Beim Abkühlen fiel ein hellroter Niederschlag aus, der abgesaugt und zweimal aus perchlorsaurem Wasser (pH 5) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 78 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(tri-
chlorokobalt(III))

1,616 g (4 mmol) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wurden in 50 ml Wasser gelöst. 0,570 g (2 mmol) dtne, gelöst in 10 ml H₂O, wurden zur Kobaltsalzlösung tropfenweise in 2 h zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei 80°C gerührt. Der ausgefallene hellbraune Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 66 % d. Th.

0,900 g (4/3 mmol) des oben gebildeten $\text{Co}_2(\text{dtacne})(\text{NO}_2)_6$ wurde mit 17 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und bei 40°C 30 min. gerührt. Die grüne Suspension wurde abgesaugt, mit trockenem Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 31 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethan (tetra-
chloro)dikobalt(II)•DMF

0,952 g (4 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100 ml trockenem mit Argon gespülten DMF gelöst. 0,570 g (2 mmol) dtne wurden zu dieser Lösung gegeben und 1 h bei 20°C gerührt. Der ausgefallene grüne Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 84 % d. Th.

N-1',3'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)propankobalt
(III)triperchlorat • 1,5 H₂O

Die Darstellung dieses Komplexes erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie unter 61.1 b beschrieben. Es wurden 1,382 g (3 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_3$ und 0,900 g (3 mmol) dtnp eingesetzt und mit 2 g Natriumperchlorat gefällt.

Ausbeute: 70 % d. Th.

Bis(diazaoxacyclononan)kobalt(III)triperchlorat

Die Darstellung erfolgte wie unter 61.1 b beschrieben, jedoch mit 0,921 g (2 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_3$ und 0,520 g (4 mmol) daocn. Der Komplex wurde mit 2 g Natriumperchlorat gefällt.

Ausbeute: 73 % d. Th.

Bis(diazaoxacyclononan)kobalt(II)diperchlorat

0,952 g (4 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ml mit Argon gespültem Wasser gelöst. 1,043 g (8 mmol) daocn wurden zur Lösung gegeben, und diese 45 min. bei 50°C gerührt. In der Wärme wurde mit Natriumperchlorat gesättigt.

Beim Abkühlen fielen hell rotbraune Kristalle aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus perchlorsaurem Wasser (pH 4) gereinigt wurden.

Ausbeute: 53 % d. Th.

Diazaoxacyclononantrichlorokobalt(III)

Dieser Komplex wurde nach einem unter 61.3 beschriebenen Verfahren hergestellt. Jedoch konnte hier die Reaktionszeit auf 3 h verkürzt werden. Es wurden 0,808 g (2 mmol) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ und 0,260 g (2 mmol) daocn eingesetzt.

Die Ausbeute betrug im ersten Reaktionsschritt 73 % d. Th. und im zweiten Schritt 54 % d. Th.

Bis (N-methyl-1,4,7-triazacyclononan)kobalt(III)
triperchlorat·H₂O

0,923 g (3 mmol) $\text{Co}(\text{mtn})(\text{Cl})_3$ wurden in 30 ml trockenem Isopropanol suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 0,430 g (3 mmol) mtn gegeben und 6 h unter Rückfluß gerührt. Der rosa Niederschlag wurde abgesaugt, mit trockenem Isopropanol gewaschen und die Filtrate verworfen. Der Rückstand wurde mit wenig perchlorsaurem Wasser (pH 4) angelöst und das Filtrat mit 2 g Natriumperchlorat versetzt. Die ausgefallenen roten Kristalle wurden zweimal aus perchlorsaurem Wasser (pH 5) umkristallisiert. Ausbeute: 59 % d. Th.

N-Methyl(-1,4,7-triazacyclononantrichloro-
kobalt(III)

Die Darstellung dieses Komplexes erfolgte nach dem unter

61.3 beschriebenen Verfahren. Es wurden 0,808 g (2mmol) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ und 0,286 g (2mmol) mtn eingesetzt

Ausbeute: erster Schritt: 70 % -

zweiter Schritt: 54 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethannickel

(II)diperchlorat . 2 H_2O

0,731 g (2 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml Ethanol gelöst und zum Sieden erhitzt. 0,570 g (2mmol) dtne wurden in Ethanol gelöst. Die Nickelsalzlösung wurde tropfenweise zur siedenden Ligandlösung gegeben. Der ausgefallene violette Niederschlag wurde abgesaugt und aus perchlorsau-rem Wasser (pH 5) umkristallisiert.

Ausbeute: 83 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethannickel

(III)triperchlorat . 3 H_2O

0,578 g (1 mmol) $[\text{Ni}(\text{dtacne})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit perchlorsaurem Wasser (pH 3) zu einer bei 0°C gesättigten Lösung gelöst. 1,600 g (1,6 mmol) Natriumperoxidisulfat wurden fest zur Nickelsalzlösung gegeben und bei 0°C 10 min. unter Lichtausschluß gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 2 ml einer kalt gesättigten Natriumperchloratlösung versetzt. Der ausgefallene olivfarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 43 % d. Th.

Bis(diazaoxacyclononan)nickel(II)diperchlorat

0,731 g (2 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,521 g (4 mmol) daocn wurden nach dem unter 71.1 d beschriebenen Verfahren umgesetzt.

Ausbeute: 75 % d. Th.

Bis(diazaoxacyclononan)di(p-hydroxo)dinickel(II)diperchlorat $\cdot \text{H}_2\text{O}$

0,731 g (2 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 20 ml Wasser gelöst. 0,260 g (2 mmol) daocn wurden in 10 ml Wasser gelöst und auf 40°C erhitzt. Zu dieser Lösung wurde langsam die Nickelsalzlösung getropft. Während der ersten Hälfte der Zugabe fiel ein hellblauer, in Wasser schlecht löslicher Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 24 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethankupfer(II)diperchlorat

Dieser Komplex wurde nach dem unter 71.1 d beschriebenen Verfahren dargestellt. Es wurden 0,556 g (1,5 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,570 g (2 mmol) dtne eingesetzt, und anstatt aus Wasser aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 79 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(chlorokupfer(II))

0,341 g (2 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 15 ml Ethanol zum Sieden erhitzt. 0,280 g (1 mmol) dtne wurden in 10 ml siedendem Ethanol gelöst und langsam zur Kupfersalzlösung ge-

tröpfelt. (Der hellblaue Niederschlag wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert <81.9a>.)

Ausbeute: 74 % d. Th.

Diazaoxacyclononadiyl-N-diacetatokupfer(II).Na-
triumperchlorat · H₂O

Dieser Komplex wurde nach dem unter 71.1 d beschriebenen Verfahren dargestellt. Es wurden 0,741 g (2 mmol) Cu(ClO₄)₂ · 6 H₂O und 0,516 g (2 mmol) decdnLi₂ eingesetzt.

Ausbeute: 58 % d. Th.

Bis(N-Methyl-1,4,7-triazacyclononan)kupfer(II)-
diperchlorat

Dieser Komplex wurde nach dem unter 71.1 d beschriebenen Verfahren dargestellt. Dazu wurden 0,371 g (1 mmol) Cu(ClO₄)₂ · 6 H₂O und 0,287 g (2 mmol) mmtn eingesetzt.

Ausbeute: 81 % d. Th.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethanzink(II)-
diperchlorat · H₂O

Dieser Komplex wurde nach dem unter 71.1 d beschriebenen Verfahren mit 0,745 g (2 mmol) Zn(ClO₄)₂ · 6 H₂O und 0,570 g (2 mmol) dtne hergestellt.

Darstellung der gemischten Kobaltkomplexe

1,178 g (4 mmol) $\text{Co}(\text{tacz})(\text{Cl})_2$ wurden in 50 ml trockenem Isopropanol vorgelegt, und 10 min. zum Sieden erhitzt. (daozn 0,521 g, mtn 0,573 g, dtne 0,569 g, dtnp 0,597 g / 4 mmol resp. 2 mmol (3-zähniger- resp. 6-zähniger Ligand) wurden in 20 ml trockenem Isopropanol gelöst und durch Sieden bei Normaldruck auf 10 ml eingengt. Die Ligandlösung wurde zur siedenden Kobaltkomplexsuspension gegeben und so lange unter Rückfluß gerührt, bis keine grüne bzw. schwarze Färbung mehr vorhanden war. Am Rotationsverdampfer wurde die Suspension auf 15 ml eingengt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Die Filtrate wurden verworfen und der Rückstand in angesäuertem Wasser (pH 5 - 4) angelöst. Ein eventuell verbleibender grüner Rückstand am Ausgangskomplex, wurde zurückgewonnen und ausgewogen. Das Filtrat wurde mit 1 - 2 g des Natriumsalzes des gewünschten Anions versetzt und der ausgefallene Niederschlag zweimal aus angesäuertem Wasser umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wurden die Komplexe über eine Säule (Sephadex SP-C-25, stark saurer Kationenaustauscher) geschickt. Beim langsamen Verdunsten des Wassers aus dem Eluat an der Luft fielen hellorangene bis tiefrote Kristalle der gewünschten Komplexe aus, die abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet wurden.

N-1',2'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)ethandi(1,4,7-

triazacyclononan)dikobalt(III)hexabromid • 6,0 H_2O

wurde mit 0,5-molarer HBr eluiert.

Ausbeute: 76 % d. Th.

N-1',3'-Di(1,4,7-triazacyclononyl)propandi(1,4,7-
triazacyclononan)dikobalt(III)hexabromid · 7,0 H₂O

Dieser Komplex wurde mit 1-molarer HBr eluiert.

Ausbeute: 71 % d. Th.

Diazaoxacyclononan-1,4,7-triazacyclononankobalt
(III)trichlorid · 4 H₂O

Es wurde mit 0,5-molarer HCl eluiert.

Ausbeute: 83 % d. Th.

N-monomethyl-1,4,7-triazacyclononan-1,4,7-tri-
azacyclononankobalt(III)triperchlorat

Es wurde mit 0,5-molarer H(ClO₄) eluiert.

Ausbeute: 68 % d. Th.

VI Analytischer Teil

VI 1 Analysen

VI 1.1 Bestimmung von C, H, N und S

Die mikroanalytischen Bestimmungen der Elemente C, H, N und S sind im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, und im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II an der Ruhr-Universität-Bochum durchgeführt worden.

VI 1.2 Bestimmung von F, Cl, Br, I und ClO_4

Die mikroanalytischen Bestimmungen von Cl, Br, I und F sind zum Teil im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen durchgeführt worden. Teilweise sind Cl, Br und I potentiometrisch mit 0,5 N Silbernitratlösung titriert worden (85).

Dazu wird die eingewogene Substanz (ca. 50 mg) in 1 ml konz. Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf ca. 60 ml verdünnt. Mit Natronlauge stellt man etwa pH 10 ein und säubert anschließend mit Salpetersäure auf pH 1 an. Die saure Lösung wird potentiometrisch titriert.

Zur Titration ist ein Dosimat 655 Metrohm benutzt worden; die Auftragung der Titrationskurve E vs V_{AgNO_3} erfolgte durch einen angeschlossenen Potentiographen E 536 Metrohm.

Zur Bestimmung des Gehaltes an ClO_4 wurden 50 mg Substanz in 50 ml Wasser gelöst, mit 1 g NaCl versetzt und auf 80°C erwärmt. Zur heißen Lösung wurden unter Rühren 10 ml Tetraphenylazoniumchloridlösung (200 mg/ 10 ml H_2O) zugesetzt und die Lösung auf 3°C abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag von Tetraphenylarsoniumperchlorat wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, dann im Trockenschrank bei 130°C getrocknet und ausgewogen.

VI 1.3 Aufschluß der Proben zur Metallbestimmung

Zu folgenden Analysen wurden die Substanzen in Königswasser gelöst und bis fast zur Trockenheit abgeraucht.

Cr/ 15 mg ; Fe/ 15 mg ; Ni/ 50 mg

Zu folgenden Analysen wurden die Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure mit Natriumperjodat gelöst, und bis zur Trockenheit abgeraucht.

Mo/ 50 mg ; Co/ 15 mg ; Cu/ 50 mg ; Zn/ 50 mg

Zur Mangananalyse wurden die Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure 3 x bis zur Trockenheit abgeraucht.

Mn/ 15 mg

VI 1.4 Bestimmung der Metallgehalte

Bestimmung von Chrom

Chrom wurde potentiometrisch nach einem Verfahren von H. Hartkamp bestimmt (86).

Dazu wurde die Probenlösung in einem 100 ml-Meßkolben annähernd neutralisiert. Es wurden 10 ml Pufferlösung (pH 4) und 10 ml Dipicolinsäurereagenz (50 g Pyridin-2,6-di-carbonsäure und 24 g NaOH / 1000 ml H₂O) zugegeben. Die Lösung wurde auf 80 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und 15 min. stehengelassen. Der Meßkolben wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, aufgefüllt und die Meßlösung gründlich durchmischt. Die Extinktion wurde im Absorptionsmaximum bei 550 nm gemessen.

Bestimmung von Molybdän

Molybdän wurde gravimetrisch als Di-(8-hydroxychinolino)-dioxo-molybdän(VI) bestimmt (93,94).

Dazu wurde die Probenlösung mit 50 ml konzentrierter NH₃-Lösung versetzt und auf ca. 15 ml eingeeengt. Mit Wasser wurde auf 100 ml verdünnt, mit Essigsäure pH 4,5 eingestellt und mit 10 g Ammoniumacetat gepuffert. Die Lösung wurde bis fast zum Sieden erhitzt und das Metall mit 5 ml Oxinacatatlösung (5 g 8-Hydroxy-chinolin und 12 g Eisessig auf 100 ml mit Wasser auffüllen). Nach ca. 5 min. wurde die noch warme Suspension abgesaugt und der Niederschlag mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen. Es wurde 3 h bei 130°C getrocknet, dann ausgewogen.

Bestimmung von Wolfram

Wolfram wurde als Rückstand (WO_3) der CHN-Analyse gravimetrisch bestimmt.

Bestimmung von Mangan

Mangan wurde potentiometrisch nach einem Verfahren von H. Hartkamp bestimmt (87).

Dazu wurde die mit NaOH annähernd neutralisierte Probenlösung im 100 ml-Meßkolben nacheinander mit 5 ml Dinatriumdipicolinatlösung (s. Chrom-A.), 5 ml kalt gesättigter Kaliumbromatlösung und 5 ml 2N-Salpetersäure versetzt und ca. 10 min. stehengelassen. War die rote Farbe voll ausgebildet, wurden 10 ml 2N-Natriumacetatlösung zugegeben (pH 2). Es wurde mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und bei 510 nm photometriert.

Bestimmung von Eisen

Eisen wurde potentiometrisch nach einem Verfahren von H. Hartkamp bestimmt (88).

Dazu wurde die Probenlösung mit NaOH in einem 100 ml-Meßkolben annähernd neutralisiert, mit frisch angesetzter Ascorbinsäurelösung (1 %ig), 10 ml Pufferlösung pH 6,5 und 5 ml Dinatriumdipicolinatlösung (s. Chrom-A.) versetzt und gründlich gemischt. Es wurde mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und bei 485 nm photometriert.

Bestimmung von Kobalt

Kobalt wurde potentiometrisch nach einem Verfahren von H. Hartkamp bestimmt (89).

Dazu wurde die Probenlösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 5 %igen Diatriumdipicolinatlö-

sung versetzt, mit 2N-Schwefelsäure ca. auf pH 0,5 gebracht, und nach Zugabe von 10 ml kalt gesättigter Kaliumbromatlösung 5 min. zum Sieden erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde mit Wasser auf 100 ml gebracht und bei 514 nm photometriert.

Bestimmung von Nickel

Nickel wurde photometrisch als Nickelbis(dimethylglyoxim) bestimmt (90).

Dazu wurde in einem 50 ml-Meßkolben 20 ml der Probenlösung mit 0,5 ml einer 25 %igen Salzsäure und einigen Tropfen Bromwasser bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt. Nach 10 min. wurde der Bromüberschuß mit wenig 25 %iger NH_3 -Lösung zurückgenommen, mit 1 ml 40 %iger Citronensäurelösung, 1 ml 25 %iger Ammoniaklösung und 1 ml 1 %iger Dinatriumdimethylglyoximlösung versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach 15 min. wurde bei 450 nm photometriert.

Bestimmung von Kupfer

Kupfer wurde gravimetrisch als Kupferbis(N-Benzolphenylhydroxylamin) bestimmt (91).

Dazu wurde die Probenlösung mit 1 N-Schwefelsäure angesäuert, auf 400 ml verdünnt und zum Sieden erhitzt. Es wurde mit der ca. 1,75-fachen theoretisch erforderlichen Reagenzmenge, die in 200 ml Ethanol gelöst wurde, gefällt. Mit 20 ml 10 %iger Natriumacetatlösung wurde der pH auf 4 eingestellt, umgerührt und 1 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen, bei 110°C getrocknet

und ausgewogen.

Bestimmung von Zink

Zink wurde titrimetrisch mit EDTA bestimmt ⁽⁹²⁾.

Dazu wurde die Probenlösung mit NaOH annähernd neutralisiert, auf 50 ml verdünnt, eine Indikator-Puffertablette zugegeben und 1 ml konzentrierter NH_3 -Lösung . Es wurde auf 40°C erwärmt und mit 0,02-molarer EDTA-Lösung titriert.

Tabelle: VI-1 Elementaranalyse der Liganden

Nr.	Ligand/Bruttoformel	C	H	N	S	Halogen
21.e	dtne·(HBr) ₆ ·2H ₂ O	gef: 21,07	5,44	10,44	-	Br: 59,38
	C ₁₄ H ₄₂ N ₆ Br ₆ O ₂	ber: 20,87	5,25	10,43	-	59,49
22.e	dtnp·(HBr) ₆	gef: 23,08	5,12	10,71	-	Br: 61,16
	C ₁₅ H ₄₀ N ₆ Br ₆	ber: 22,98	5,14	10,72	-	61,12
5.e	daocn·(HBr) ₂	gef: 24,81	5,52	9,66	-	Br: -
	C ₆ H ₁₆ N ₂ Br ₂ O	ber: 24,68	5,52	9,56	-	54,73
6.e	decdnLi ₂	gef: 43,20	6,59	9,29	-	-
	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Li ₂ O ₅	ber: 43,50	6,57	10,14	-	-
24.e	mtn·(HBr) ₃ ·2H ₂ O	gef: 20,3	5,8	10,1	-	Br: -
	C ₇ H ₂₄ N ₃ Br ₃ O ₂	ber: 19,97	5,75	9,98	-	56,81
3.e	temtn·(HCl) ₃	gef: 35,28	7,34	10,47	22,48	Cl: 23,09
	C ₁₈ H ₃₀ N ₃ Cl ₃ S ₃	ber: 34,41	7,22	10,03	22,96	25,39

Tabelle:VI-2 Elementaranalyse der Komplexe

Nr.	Komplex/Bruttoformel	C	H	N	M	Anion	S
08.1	(VO) ₂ (tecdne)·1,5H ₂ O C ₂₂ H ₃₉ N ₆ O _{11,5} V ₂	gef: 39,2 ber: 39,24	6,8 5,84	12,3 12,43	15,2 15,13	- -	- -
11.1b	[Cr(drne)]Br ₃ ·H ₂ O C ₁₄ H ₃₃ N ₆ Br ₃ Cr ₂ O	gef: 28,66 ber: 28,30	5,90 5,78	14,51 14,15	8,3 8,75	Br :40,33 40,34	-
11.3a	Cr ₂ (drne)Cl ₆ ·H ₂ O * C ₁₄ H ₃₄ N ₆ Cl ₆ Cr ₂ O	gef: 27,18 ber: 27,16	5,57 5,53	13,39 13,57	12,1 16,80	Cl :35,20 34,36	-
11.3b	Cr ₂ (drne)Br ₆ C ₁₄ H ₃₂ N ₆ Br ₆ Cr ₂	gef: 19,32 ber: 19,38	3,95 3,72	9,61 9,68	10,1 11,98	Br :54,17 55,24	-
11.6	Cr ₂ (drne)(CO) ₆ ·H ₂ O * C ₂₀ H ₃₄ N ₆ Cr ₂ O ₇	gef: 40,8 ber: 41,81	6,0 5,96	14,5 14,63	17,1 18,10	- -	- -
11.9	Cr ₂ (drne)(μ-OH) ₂ (CO ₃) ₂ ·7H ₂ O C ₁₆ H ₄₈ N ₆ Cr ₂ O ₁₅	gef: 28,47 ber: 28,74	7,12 7,24	12,66 12,57	- 15,55	- -	- -
14.3a	Cr(daoon)Cl ₃ C ₆ H ₁₄ N ₂ Cl ₃ Cr	gef: 25,1 ber: 24,97	4,8 4,89	9,7 9,71	18,0 18,02	Cl :31,5 36,86	- -

Leicht hygroskopische Substanzen sind mit einem * gekennzeichnet.

Tabelle: VI-2. Fortsetzung

Nr.	Komplex/Bruttoformel	C	H	N	M	Anion	S
15.1	Cr(decdn)Cl $C_{10}H_{16}N_2ClCrO_5$	gef: 36,09 ber: 36,21	4,86 4,86	8,48 8,45	15,3 15,63	Cl : 10,44 10,67	- -
21.6	Mo ₂ (dne)(CO) ₆ $C_{20}H_{32}N_6Mo_2O_6$	gef: 37,21 ber: 37,29	5,16 5,01	13,04 13,04	30,0 29,78	- -	- -
21.7a	[Mo ₂ (dne)(CO) ₆ I ₂]I ₂ $C_{20}H_{32}N_6I_4Mo_2O_6$	gef: 14,06 ber: 13,78	2,77 1,85	4,82 4,82	11,4 11,01	1 : 30,21 29,11	- -
21.8a	[Mo ₂ (dne)(CO) ₄ (NO) ₂]I ₂ ·H ₂ O $C_{18}H_{34}N_6I_2Mo_2O_7$	gef: 23,53 ber: 22,49	3,93 3,73	12,38 12,18	20,1 20,85	1 : 28,0 27,58	- -
21.9	[Mo ₂ (dne)(CO) ₆ ·2,5H ₂ O] $C_{14}H_{37}N_6Mo_2O_{8,5}$	gef: 27,18 ber: 27,24	6,07 6,04	13,56 13,61	30,5 31,08	- -	- -
24.3a	Mo(decn)Cl ₃ $C_6H_{14}N_2Cl_3MoO$	gef: 20,5 ber: 21,67	4,4 4,25	8,3 8,43	27,9 28,86	Cl : 27,7 31,99	- -
24.6	Mo(decn)(CO) ₃ $C_{10}H_{14}N_2MoO_4$	gef: 34,7 ber: 34,85	4,4 4,55	9,3 9,03	32,2 30,93	- -	- -
25.6	Mo(decnLi ₂)(CO) ₃ $C_{13}H_{16}N_2Li_2MoO_8$	gef: 35,1 ber: 35,64	3,7 3,68	6,59 6,39	19,8 21,9	- -	- -

Tabelle:VI-2 Fortsetzung

Nr.	Komplex/Bruttformel	C	H	N	M	Anion	S
31.6	$W_2(dtne)(CO)_6 \cdot H_2O$	gef: 27,29	4,03	9,99	44,77	-	-
	$C_{20}H_{34}N_6O_7W_2$	ber: 28,66	4,09	10,03	43,87	-	-
41.1c	$[Mn(dtne)]II_3$	gef: 20,06	3,88	9,92	6,0	I :60,48	-
	$C_{14}H_{32}N_6I_4Mn$	ber: 19,85	3,81	9,92	6,49	59,93	-
41.1e	$[Mn(dtne)](PF_6)$	gef: 26,83	5,12	13,30	8,1	PF_6 : -	-
	$C_{14}H_{32}N_6F_{12}MnP_2$	ber: 26,72	5,13	13,35	8,73	46,07	-
41.3a	$Mn_2(dtne)Cl_4 \cdot 0,5H_2O *$	gef: 30,60	6,07	15,34	18,2	Cl :23,95	-
	$C_{14}H_{33}N_6Cl_4Mn_2O_{0,5}$	ber: 30,85	6,10	15,42	20,16	26,01	-
41.0d	$[Mn_4O_6(dtne)_2](ClO_4)_4$	gef: 26,56	5,28	13,51	15,8	ClO_4 :32,57	-
	$C_{28}H_{64}N_{12}Cl_4Mn_4O_{22}$	ber: 26,22	5,03	13,11	17,14	32,49	-
44.3a	$Mn(daoen)Cl_2$	gef: 28,7	5,5	10,9	19,7	Cl :26,5	-
	$C_6H_{14}N_2Cl_2MnO$	ber: 28,15	5,51	10,94	21,46	27,69	-
51.1b	$[Fe(dtne)]Br_3 \cdot 3H_2O$	gef: 26,56	6,15	13,19	8,40	Br :37,61	-
	$C_{14}H_{38}N_6Br_3FeO_3$	ber: 26,52	6,04	13,25	8,81	37,81	-
51.3a	$Fe_2(dtne)Cl_6$	gef: 27,50	5,46	13,66	18,6	Cl :32,0	-
	$C_{14}H_{32}N_6Cl_6Fe_2$	ber: 27,62	5,30	13,80	18,34	34,94	-

Tabelle: VI-2 Fortsetzung

Nr.	Komplex/Bruttoformel	C	H	N	M	Anion	S
51.9b	$[\text{Fe}_2(\text{dtne})(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	gef: 29,71 ber: 29,78	5,72 5,83	11,38 11,57	13,4 15,38	Br : 21,8 22,01	-
54.3a	$\text{Fe}(\text{daocn})\text{Cl}_3$ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{FeO}$	gef: 24,3 ber: 24,65	4,8 4,83	9,0 9,58	18,7 19,10	Cl : 35,4 36,38	-
58.3a	$\text{Fe}(\text{temtn})\text{Cl}_3$ $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{FeS}_3$	gef: 29,67 ber: 30,55	5,68 5,77	8,65 8,91	11,7 11,84	Cl : 21,85 21,55	17,7 20,39
61.1b	$[\text{Co}(\text{dtne})]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Br}_3\text{CoO}_3$	gef: 26,43 ber: 26,39	6,13 6,02	13,13 13,19	8,9 9,25	Br : 37,61 37,62	-
61.3a	$\text{Co}_2(\text{dtne})\text{Cl}_6$ $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Co}_2$	gef: 27,8 ber: 27,34	5,7 5,24	13,7 13,66	17,5 19,16	- -	-
61.4a	$\text{Co}_2(\text{dtne})\text{Cl}_4 \cdot \text{DMF}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{O}$	gef: 31,75 ber: 33,08	6,26 6,37	15,64 15,64	18,7 19,10	Cl : 22,8 22,98	-
62.1d	$[\text{Co}(\text{dtmp})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{CoO}_{13,5}$	gef: 26,17 ber: 26,38	5,40 5,46	12,29 12,31	8,2 8,63	ClO_4 : 45,11 43,71	-
64.1d	$[\text{Co}(\text{daocn})_2](\text{ClO}_4)_3$ $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{CoO}_{14}$	gef: 23,4 ber: 23,33	4,8 4,57	9,1 9,07	9,4 9,54	ClO_4 : 46,0 48,30	-

Tabelle: VI-2 Fortsetzung

Nr.	Komplex/Bruttoformel	C	H	N	M	Anion	S
64.2d	[Co(dacn) ₂](ClO ₄) ₂	gef: 27,77	5,41	10,70	11,8	ClO ₄ :38,2	-
	C ₁₂ H ₂₈ ^N Cl ₂ CoO ₁₀	ber: 27,81	5,45	10,81	11,37	38,38	-
64.3a	Co(dacn)Cl ₃	gef: 24,5	4,8	9,7	20,1	Cl :34,2	-
	C ₆ H ₁₄ ^N Cl ₃ Co	ber: 24,39	4,78	9,48	19,94	36,00	-
66.1d	[Co(mtn) ₂](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	gef: 25,38	5,37	12,67	9,2	Cl :14,32	-
	C ₁₄ H ₃₆ ^N Cl ₃ CoO ₁₃	ber: 25,41	5,48	12,70	8,91	16,07	-
71.1d	[Ni(dtnē)](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	gef: 28,8	8,3	14,4	7,8	ClO ₄ :37,8	-
	C ₁₄ H ₃₆ ^N Cl ₂ NiO ₁₀	ber: 28,64	6,35	14,32	9,99	33,88	-
71.2d	[Ni(dtnē)](ClO ₄) ₃ ·3H ₂ O	gef: 24,62	5,36	12,32	5,6	ClO ₄ :42,75	-
	C ₁₄ H ₃₈ ^N Cl ₃ NiO ₁₅	ber: 24,82	5,36	12,40	8,66	44,04	-
74.1d	[Ni(dacn) ₂](ClO ₄) ₂	gef: 28,0	5,5	10,7	11,2	ClO ₄ :38,4	-
	C ₁₂ H ₂₈ ^N Cl ₂ NiO ₁₀	ber: 27,83	5,45	10,82	11,33	38,40	-
74.9d	[Ni ₂ (daen) ₂ (μ-OH) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	gef: 23,8	5,3	8,9	18,5	ClO ₄ :35,6	-
	C ₁₂ H ₃₂ ^N Cl ₂ Ni ₂ O ₁₃	ber: 22,93	5,13	8,91	18,67	31,64	-
81.1d	[Cu(dtnē)](ClO ₄) ₂	gef: 30,6	6,1	15,0	11,0	ClO ₄ :36,2	-
	C ₁₄ H ₃₂ ^N Cl ₂ CuO ₈	ber: 30,75	5,90	15,37	11,62	36,37	-

Tabelle: VI-2 Fortsetzung

Nr.	Komplex/Bruttoformel	C	H	N	M	Anion	S
81.9a	$\text{Cu}_2(\text{dtne})\text{Cl}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	gef: 29,00	6,03	14,41	17,6	Cl : 24,48	-
	$\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{O}_{1,5}$	ber: 28,97	6,08	14,48	21,95	24,43	-
85.1	$\text{Cu}(\text{decn}) \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gef: 26,95	4,10	6,50	11,2	ClO_4 : 23,12	-
	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ClCuNaO}_{10}$	ber: 26,80	4,05	6,25	14,18	22,19	-
86.1d	$[\text{Cu}(\text{mtn})_2](\text{ClO}_4)_2$	gef: 30,51	5,91	15,33	12,7	ClO_4 : 34,84	-
	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{CuO}_8$	ber: 30,64	6,24	15,31	11,58	36,24	-
91.1d	$[\text{Zn}(\text{dtne})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gef: 29,8	7,3	14,7	11,8	ClO_4 : 36,6	-
	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{ZnO}_9$	ber: 29,67	6,05	14,83	11,54	35,10	-

Tabelle: VI-3 Elementaranalyse der Kobaltkomplexe mit gemischten Liganden

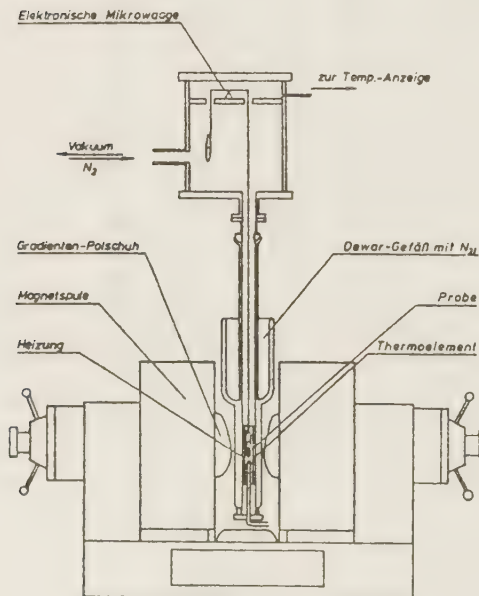
Nr.	Komplex/Bruttoformel	C	H	N	Co	Anion
601.b	$[\text{Co}_2(\text{dtne})(\text{tacn})_2]\text{Br}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	gef: 24,82	6,07	13,48	9,0	Br : 38,44
	$\text{C}_{26}\text{H}_{74}\text{N}_{12}\text{Br}_6\text{Co}_2\text{O}_6$	ber: 25,02	5,98	13,47	9,44	38,41
602.b	$[\text{Co}_2(\text{dtnp})(\text{tacn})_2]\text{Br}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	gef: 25,12	6,23	13,16	9,0	Br : 36,92
	$\text{C}_{27}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{Br}_6\text{Co}_2\text{O}_7$	ber: 25,33	6,14	13,13	9,21	37,45
604.a	$[\text{Co}(\text{daocn})(\text{tacn})]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	gef: 29,01	7,36	14,19	11,8	Cl : 21,55
	$\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{CoO}_5$	ber: 29,02	7,51	14,10	11,86	21,41
606.d	$[\text{Co}(\text{mtn})(\text{tacn})](\text{ClO}_4)_3$	gef: 25,05	5,07	13,50	9,8	ClO_4 : 44,21
	$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_3\text{CoO}_{12}$	ber: 24,80	5,12	13,35	9,34	47,38

VI 2 Magnetmessungen

VI 2.1 Durchführung der Messungen

Die magnetischen Messungen sind mit einer Magnetwaage nach dem Faraday-Prinzip durchgeführt worden. Die Meßeinrichtung besteht aus einem Bruker-Forschungsmagneten B-E 1088 mit der kontinuierlich regelbaren Temperatureinheit B VT-1000 und einer elektronischen Mikrowaage Sartorius 7085 011. Die Probensubstanz hängt im Probengefäß, einem Quarzköcher, an einer Goldkette an der Waage. Sie ist so justiert, daß das Probengefäß in definierter Höhe über den Polschuhen des Magneten schwebt. Waage, Kette und Probe befinden sich in einem evakuierbaren Gehäuse, das von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Abb:VI-1 Magnetwaage nach dem Faraday-Prinzip



kühlt wird. Von unten ist eine Heizung in den Probenraum eingeschraubt (vgl. abb.6-1). Nach dem Einbringen der Probe – wird sie durch einen kleinen Elektromotor in den Probenraum hinabgelassen und die Goldkette anschließend an die Mikrowaage umgehängt. – Der Probenraum wird auf circa 10^{-6} bar evakuiert. Nach dem Ab-

kühlen des Probenraumes auf 90 K, wird ein N_2 -Druck von 20 mbar zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit eingestellt. Während der Messung wird die Probe um 5 K pro Minute aufgeheizt. Die Feldstärke des angelegten Magnetfeldes beträgt rund 6,5 kG (0,65 Tesla). Da das erzeugte Magnetfeld inhomogen ist, kann man seine Einwirkung auf die Probe wiegen. Paramagnetische Substanzen werden zu höherer Feldstärke hin angezogen, ihre molare Suszeptibilität χ_M ist positiv, d. h., sie werden auf dieser Waage schwerer. Die Gewichtsveränderung wird in Abhängigkeit von der Temperatur registriert.

Aus der Gewichtsveränderung wird die Kraft des inhomogenen Magnetfeldes auf die Probe ermittelt. Bei definierter Inhomogenität des Magnetfeldes kann man daraus Volumen-, Gramm- und Molsuszeptibilität sowie das effektive magnetische Moment μ_{eff} bestimmen ⁽⁷²⁾.

Die Auswertung der magnetischen Messungen erfolgte durch ein Rechnerprogramm ⁽⁹⁵⁾.

Tabelle: VI-4 Magnetmessungen der Komplexe

Komplex-Nr.	Magnetismus	μ_{eff} [B.M.] pro Kern	Komplex-Nr.	Magnetismus	μ_{eff} [B.M.] pro Kern
<11.1b>	paramagnetisch	3,8	<51.9b>	antiferromagnetisch	1,9
<15.3a>	paramagnetisch	3,9	<61.1d>	diamagnetisch	
<21.8c>	antiferromagnetisch	1,7	<61.4a>	paramagnetisch	5,5
<41.1c>	paramagnetisch	6,9	<64.1x>	Spin-Cross-Over-System (s.Abb: IV-13)	
<41.3a>	paramagnetisch	6,0	<604.d>	diamagnetisch	
<41.9d>	paramagnetisch	3,9	<71.1d>	paramagnetisch	3,2
<44.3c>	paramagnetisch	6,2	<71.2d>	para ¹ -, antiferro ² -magn.	3,6 , 3,0
<24.6 >	diamagnetisch		<74.1d>	paramagnetisch	3,0
<24.3a>	paramagnetisch	3,4	<74.9d>	paramagnetisch	3,2
<51.1c>	paramagnetisch	2,7	<81.1d>	paramagnetisch	2,1
<51.3a>	paramagnetisch	5,6	<81.9a>	paramagnetisch	2,0

¹ frisch gefällte Substanz (1h alt)

² Substanz nach 3d vermessen

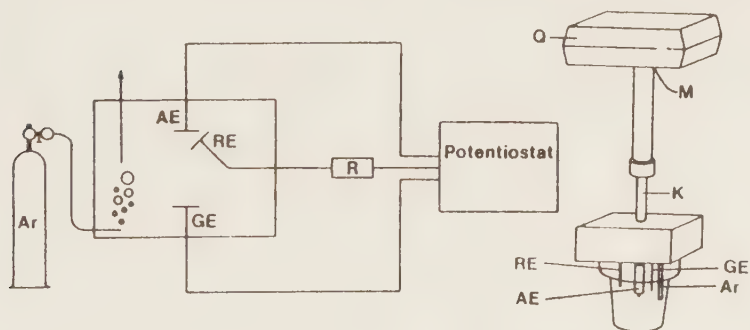
VI 3 Aufnahme der zyklischen Voltammogramme

Die Meßeinrichtung zur Aufnahme der zyklischen Voltammogramme besteht aus dem Meßstand PAR SM 303 A, der kombinierten Programmer/Potentiostat-Einheit PAR 264 A, beide von princeton applied research, und einem XY-Schreiber BD 90 der Firma Kipp & Zonen.

Man mißt ausgehend von einem Startpotential (E_{ST}) die Potentialänderung der Arbeitselektrode vs. Probenlösung bis zu einem Wendepotential (E_{λ}) und zurück zum Startpotential. Dieser Zyklus wird mehrere Male wiederholt.

Abb: VI-2

Schematischer Aufbau der Meßzelle und Schemaskizze der Meßzelle



AE Arbeitselektrode
RE Referenzelektrode
Ge Gegenelektrode

(HMDE)
(Ag/AgCl-Draht)
(Pt-Draht)

Ar Inertgasversorgung
R Widerstand
K Kapillare
M Magnetventil
Q Quecksilberreservoir

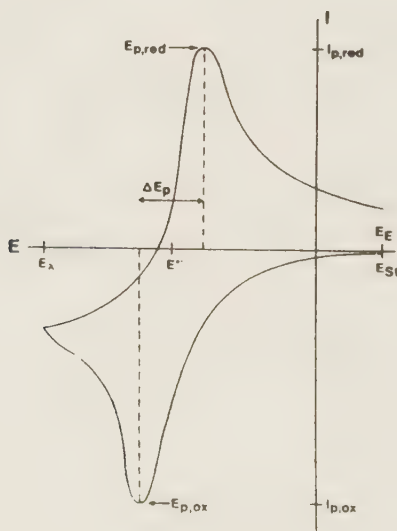
Gemessen wurde an einer Platin- ($0,071 \text{ cm}^2$) Glascarbon- ($0,196 \text{ cm}^2$) und einer Hanging Mercury Drop Elektrode' ($0,010 \text{ cm}^2$). Vermessen wurden 15 ml einer 0,1-molaren

Leitsalzlösung, in der die zu vermessende Substanz in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l vorlag.

Man erhält eine Strom/Spannungskurve $I/E(t)$, deren Peaks als eine Superposition eines steigenden Diffusionsstromes (durch induzierten Konzentrationskoeffizienten; analog $I=f(t)$ in der Polarographie) und eines Stromabfalls (durch Änderung der Diffusionsschichtdicke nach der Cottrell-Gleichung) aufzufassen sind.

Aus einem Voltamogramm erhält man die Peakpotentiale $E_{p,ox}$ und $E_{p,red}$ und die dazu gehörigen Peakströme $I_{p,ox}$ und $I_{p,red}$ sowie das formale Redoxpotential $E^{\circ'}$, welches als arithmetisches Mittel der zusammengehörenden Peakpotentiale definiert ist.

Abb. V1-3



Von NICHOLSON und SHAIN (96) wurden diagnostische Methoden ausgearbeitet, nach denen man auf den Mechanismus der Elektrodenreaktion schließen kann.

a) Reversibler Ladungstransfer

Die Elektrodenkonzentration stellt sich sehr schnell entsprechend der NERNST-Gleichung ein.

b) Irreversibler Ladungstransfer

Das Gleichgewicht stellt sich an der Elektrode nur sehr langsam ein; d. h. , die Verhältnisse in der Lösung laufen der Änderung an der Elektrode hinterher.

c) Quasi-reversibler Ladungstransfer

Das Elektronentransferverhalten liegt zwischen dem eines reversiblen und eines irreversiblen Systems. Im Voltamogramm sieht man bei kleiner Spannungsänderung ein NERNST-Verhalten, bei größer ein irreversibles.

Tabelle: VI-5 Daten aus den zyklischen Voltammogrammen ([M(III)-Komplex] / [M(II)-Komplex])

Nr. [M(III)]	$E_{1/2}$ [V] (vs. NHE)	Medium	Elektrode	ΔE_p [mV]	$^{\circ}C$
<11.1 >	-0,76	0,1M TMA Br	HMDE	66	25
<41.1 >	+0,88	0,1M LiClO ₄	GC	105	4
<51.1 >	+0,40	0,1M TMA Br	GC	120	25
<61.1 >	-0,02'	0,2M KCl	HMDE	' diff. pulspolarograph.	72
<62.1 >	-0,09	0,2M KCl	HMDE	reversibel	25
<64.1 >	+0,43	0,1M LiClO ₄	GC	quasi-reversibel	25
<66.1 >	+0,07	0,1M LiClO ₄	GC	quasi-reversibel	83
<601 >	+0,03 -0,05	0,2M KCl	HMDE	' diff. pulspolarograph.	25
<602 >	(-0,05)	0,2M KCl	HMDE	siehe Text	25
<604 >	+0,01	0,1M KCl	GC	quasi-reversibel	25
<606 >	-0,17	0,1M LiClO ₄	HMDE	reversibel	79
<71.1 >	+1,10	0,1M LiClO ₄	Pt-Draht		25

VII Spektroskopischer TeilVII 1 Kernmagnetische Resonanzspektren (97)VII 1.1 Durchführung der H^1 -NMR-Messungen

Die Protonenspektren wurden mit dem NMR-Gerät Bruker WP 80 bei einer Grundfrequenz von 80,13 MHz (Sweep 80,1315) mit Deuterium-Lock aufgenommen. Dazu wurden 5 - 10 mg der zu untersuchenden Substanz in ca. 0,5 ml eines deuterierten Lösungsmittels gelöst und in ein NMR-Probenröhrchen von 5 mm $\varnothing$ ohne weitere Zugabe eines Standards gegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle (Tab:VII-1) zusammengefaßt.

VII 1.2 Durchführung der C^{13} -NMR-Messungen

Die Kohlenstoffspektren wurden mit dem NMR-Gerät Bruker AM 400 mit $CDCl_3$ -Lock* aufgenommen. Dazu wurde von der zu untersuchenden Substanz eine konz. d-Chloroformlösung hergestellt und in ein NMR-Probenröhrchen von 5 mm $\varnothing$ gegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle (Tab:VII-2) zusammen mit dem Aufspaltungstyp der entsprechenden Off-Res.-Spektren aufgeführt. Die Spektren der Messungen mit entkoppelten Kernen sind ab Seite 149 wiedergegeben. Sie wurden dazu abgezeichnet und verkleinert.

Tabelle: VII-1 H^1 -NMR-Spektren

Nr.							
		ppm	1,54	2,40	3,17	3,42	7,47
2. a		Int.	1,1s	5,9s	7,7s	4,2s	8,1q
		Zu-ord.	d	e	bc	a	f
1. d		ppm	2,42	3,41	7,50		
		Int.	9,2s	11,8s	12,0q		
		Zu-ord.	e	a	f		
21. d		ppm	2,42	2,72	3,06	3,50	7,47
		Int.	12,3s	3,9s	16,0m	7,4s	16,4q
		Zu-ord.	e	d	bc	a	f
		ppm					
		Int.					
		Zu-ord.					

Tabelle: VII-1 Fortsetzung

Nr.

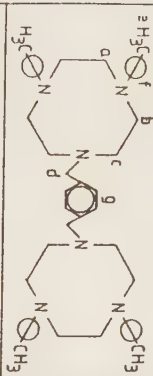
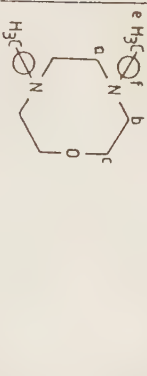
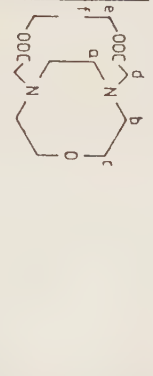
23.d		ppm	2,41	3,03	3,47	3,70	7,27	7,43
		Int.	12,0s	15,7m	8,0s	4,0s	4,1s	16,2q
		Zu-ord.	e	bc	a	d	g	f
5.d		ppm	2,42	3,25	3,47	3,89	7,49	
		Int.	6,0s	4,5m	4,1s	3,3m	8,1q	
		Zu-ord.	e	b	a	c	f	
6.d		ppm	1,21	2,70	2,80	3,43	3,60	4,09
		Int.	5,9t	4,3s	4,1m	3,9s	3,9m	3,9q
		Zu-ord.	f	a	b	d	c	e
		ppm						
		Int.						
		Zu-ord.						

Tabelle: VII-1 Fortsetzung

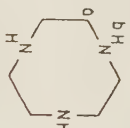
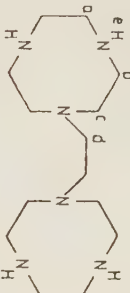
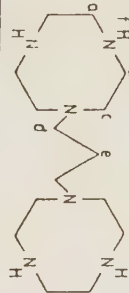
Nr.			
1. f		ppm	2,72 1,73
		Int.	11,9s 3,1s
		Zu-ord.	a b
21. f		ppm	2,68 2,17
		Int.	27,9m 4,1s
		Zu-ord.	abcd e
22. f		ppm	2,71 2,61 2,49
		Int.	8,3s 24,0m 3,7s
		Zu-ord.	a bcde f
		ppm	
		Int.	
		Zu-ord.	

Tabelle: VII-1 Fortsetzung

Nr.

5. f		ppm	2,10	2,72	2,74	3,58
		Int.	1,9s	4,3s	3,9m	3,9m
		Zu-ord.	d	a	b	c
6. e		ppm	2,70	2,79	3,32	3,57
		Int.	4,2s	3,9m	4,0s	3,9m
		Zu-ord.	a	b	d	c
24. f		ppm	2,31	2,57	2,69	3,06
		Int.	2,9s	7,8m	4,1s	2,2s
		Zu-ord.	d	bc	a	e
3. e		ppm	1,36	2,47	2,68	
		Int.	3,0s	12,2m	11,8s	
		Zu-ord.	d	bc	a	

Tabelle: VII-2 C^{13} -NMR-Spektren

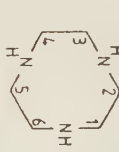
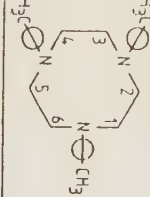
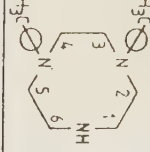
Nr.								
1. f		ppm	21,21	126,94	129,58	134,77	143,32	
		offR	-21,39	-127,22	-129,81	-135,43	-143,49	
		Zu-ord.	C(7) *	C(2,6) *	C(3,5) *	C(1) *	C(4) *	
		ppm	47,28					
		offR	triplett					
		Zu-ord.	C(1-6)					
		ppm	*51,60					
		offR	triplett					
1. c		Zu-ord.	C(1-6)					
		ppm	*48,74	52,68	53,53			
		offR	triplett	triplett	triplett			
2. a		Zu-ord.	C(1,6)	C(3,4)	C(2,5)			
		ppm						
		offR	triplett	triplett	triplett			

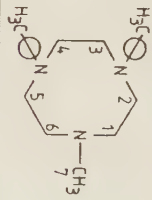
Tabelle: VII-2 Fortsetzung

Nr.								
21.f		ppm	46,13	47,36	52,84	55,69		
		offR	triplett	triplett	triplett	triplett	triplett	
		Zu-ord.	C(2,5)	C(3,4)	C(1,6)	C(7)		
21.d		ppm	*51,09	52,30	55,06	55,40		
		offR	triplett	triplett	triplett	triplett	triplett	
		Zu-ord.	C(2,5)	C(3,4)	C(7)	C(1,6)		
22.d		ppm	*25,88	51,26	52,41	55,21	55,58	
		offR	quartett	triplett	triplett	triplett	triplett	triplett
		Zu-ord.	C(8)	C(2,5)	C(3,4)	C(7)	C(1,6)	
23.d		ppm	*51,29	52,24	54,57	60,76	129,09	138,14
		offR	triplett	triplett	triplett	triplett	doublett	singulett
		Zu-ord.	C(2,5)	C(3,4)	C(1,6)	C(7)	C(9,10)	C(8)

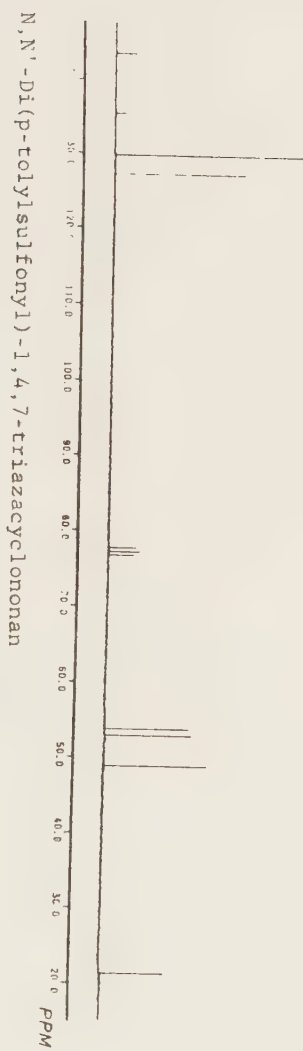
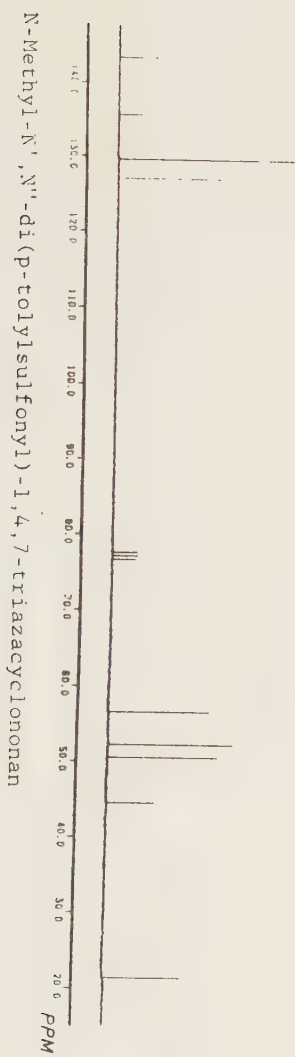
Tabelle: VII-2 Fortsetzung

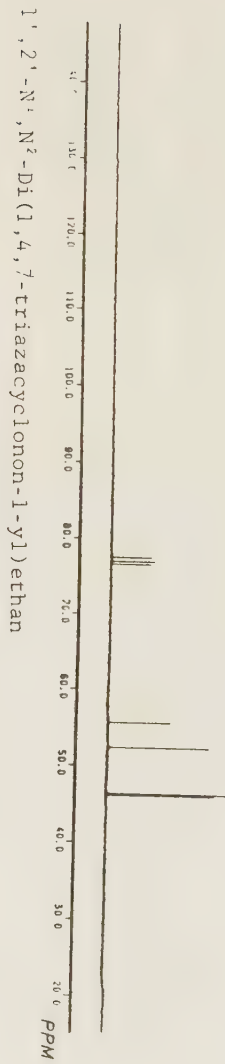
Nr.

24. d

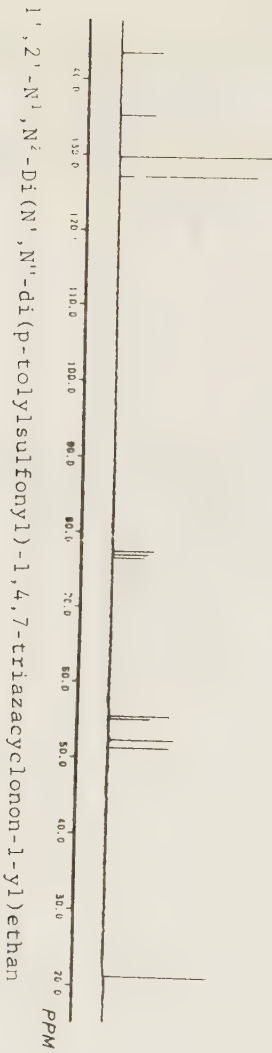


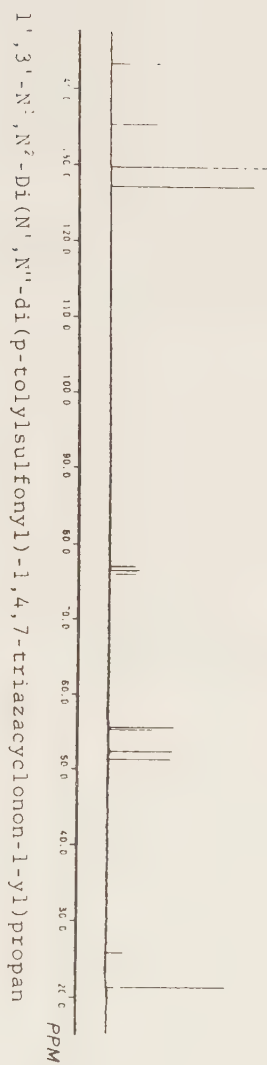
ppm	* 44,57	50,50	52,15	56,49
offR	quartett triplett triplett triplett			
Zu-ord.	(7)	(1,6)	(3,4)	(2,5)
ppm				
offR				
Zu-ord.				
ppm				
offR				
Zu-ord.				

tactn-Ts₂mtln-Ts₂

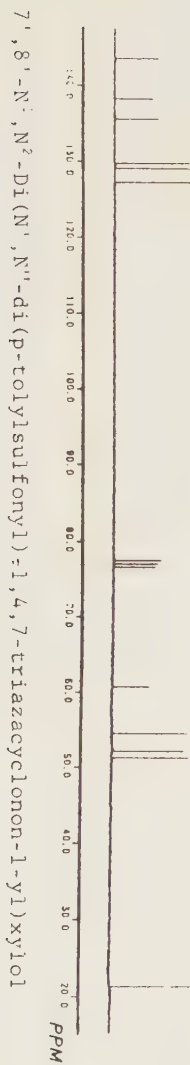


dtne

dtne-Ts₄



dnp-Ts.



dtx-Ts.

VII 2 Elektronenanregungsspektren

VII 2.1 Durchführung der Messungen

Die Lichtabsorptionsspektren der löslichen Komplexe sind mit einem Spektralphotometer Unicam SP 8-100 im Bereich 275-800 nm aufgenommen worden. Dazu wurden OS-Küvetten mit einer Schichtdicke von 4 cm benutzt. Einige Komplexe wurden auf einem $\lambda 9$ UV/VIS/NIR-Spectrophotometer der Firma Perkin-Elmer mit Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm aufgenommen.

Bei sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden die Küvetten mit den Lösungsmitteln mindestens 15 min. mit Argon durchspült, und eine zweite Messung über Zinkamalga unter Argon durchgeführt.

Die UV/VIS-Daten der gemessenen Verbindungen sind in folgender Tabelle (Tab:VII-3) zusammengefaßt.

Tabelle: VII-3 Elektronenanregungsspektren bei 25°C

		λ in [nm] und ϵ in $\left(\frac{1}{\text{mol cm}}\right)$ pro Kern			
Komplex-Nr.	λ	(ϵ)	λ	(ϵ)	λ (ϵ)
<11.1b>	360(140)		,481(280)		
<11.2b>*	340(92)		,462(72)		,589(59) ,
<11.9 >	377(230)		,524(140)		
<15.9a>*	406(84)		,538(130)		
<21.8c>	337(2900)		,416(3400)		,660(220) ,679(210) ,
<41.1c>	363(2600)				
<41.9d>	331(1300)		,551(230)		
<51.1c>	355(770)		,457(460)		
in 0,1M NaOH* 539(Zersetzung)					
<51.9b>	322(3400)		,415(440)		,488(230) ,656(65) ,
<61.1d>	346(230)		,495(330)		
<61.2d>*	467(19)		,604(8)		,638(7)
<62.1d>	346(150)		,493(190)		
<64.1d>	351(95)		,485(78)		
<64.2d>	453(12)		,480(20)		,520(9) ,561(7) ,
<66.1d>	348(150)		,510(160)		
<601.d>	343(150)		,492(160)		
<602.d>	342(120)		,491(120)		
<604.d>	339(76)		,470(70)		
<606.d>	342(100)		,481(120)		

* Komplex nicht in Substanz erhalten. Spektrum aus wässriger Lösung unter Annahme vollständiger Umsetzung.

Tabelle:VII-3 Fortsetzung

Komplex-Nr.	λ	(ϵ)	λ	(ϵ)	λ	(ϵ)	λ	(ϵ)
<71.1d>	363(16)		,516(18)		,848(32)		,917(31)	
<71.2d>	311(7500)		,627(61)		,935(24)		,1158(12)	
<74.1d>	342(17)		,533(14)					
<81.1d>	646(130)							
<81.9a>	630(110)							
<85.1 >	652(83)							
<86.1d>	594(50)							

VII 3 Infrarotspektren

VII 3.1 Durchführung der Messungen

Die Infrarot-Spektren sind mit einem Infrarotspektrographen Beckmann Acculab 10 im Bereich 300-4000 cm aufgenommen worden. Dazu wurde die zu untersuchende Substanz (2-4 mg) mit KBr (ca. 1 g) verrieben und diese Verreibung zu einer Tablette gepreßt, die gegen einen Referenzpreßling aus reinem KBr gemessen wurde. Die Tabellen (Tab:VII-4 bis VII-7) zeigen die Zuordnung der wichtigsten Absorptionsbanden ⁽⁹⁸⁾. Die Banden der Anionen sind hierbei nicht berücksichtigt, die der organischen Liganden nicht vollständig angegeben. Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

vs = sehr stark

s = stark

m = mittel

w = schwach

sh = Schulter

Die abgepausten, verstärkten und durch eine Maske verkleinerten Spektren sind im Anschluß dieser Tabelle ab Seite 164 wiedergegeben.

Tabelle: VII-4. Infrarotdaten der Ligandtoluolsulfonamide (alle Wellenlängen in cm^{-1})

Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	ν $\text{Ar}(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{S}=\text{O})$	$\nu(\text{CH}_2^-)$ O-CH_2	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{Ring})$	Gerüst	$\rho_{\text{w}}(\text{C-H})$ 1,4Ar	$\rho_{\text{w}}(\text{SO}_2)$ + 1,4Ar
5.d	-	2935m	1590m	1440m	1310vs	1105s	1080s	980s	875w	800s	625m
		2880m	1490w		1135vs			960s	870sh		525s
								910m	840w		
1.d	-	2940m	1595m	1450m	1330vs	-	1080s	990s	890w	800s	630m
			1490w		1310vs			970sh	870w		520s
					1145vs			915m	855w		
2.a	3365w	2920m	1590m	1450m	1310vs	-	1075s	975s	890w	800s	620m
		2860w	1490w		1300vs			965sh	865w		520s
					1130vs			910m	850w		
24.d	-	2905m	1585m	1430m	1310vs	-	1075s	1000m	880w	800s	620m
		2810m	1480w		1130vs			990m	860w		520s
		2770m						980m	830w		
21.d	-	2940m	1590m	1440m	1315vs	-	1080s	1000m	870m	800s	625m
		2860w	1490w		1130vs			970m	840m		525s
								950s			

Tabelle: VII-4 Fortsetzung

Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	ν Ar(C=C)	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{S=O})$	$\nu(\text{CH}_2^-)$ O-CH ₂	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{Ring})$	Gerüst	$\rho\nu(\text{C-H})$ 1,4Ar	$\rho\nu(\text{SO}_2)$ + 1,4Ar
22.d	-	2930m 2850m	1595m 1495w	1450m	1330vs 1150vs	-	1090s	980w 960s	875sh 865m	810s	640m 525m
23.d	-	2910m	1590m 1570w 1490w 1470w	1420m 1440m	1310vs 1145vs	-	1080s	970s 960s 920m	870m 855m 845m	830s 800s	630m 580m 560m 535s

Tabelle: VII-5 Infrarotdaten der Ligandhydrobromide (alle Wellenlängen in cm^{-1})

Nr.	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{NH}_2^+) + \nu(\text{NH}_2^+)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{CH}_2^-)$ O-CH ₂	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{Ring})$	Gerüst	$\rho\nu(\text{NH}_2)$	
1.e	3000	-	2400vs 1570s 1555sh 1535sh	1440s 1420sh 1400s	-	1020m	975s 920m 850m	870m 850m	775w
5.e	3000	-	2400vs 1550s 1520w	1470sh 1460m 1450sh 1440m	1130s 1100s	1030m	975m 920m 900s	850m 800m	775w

Tabelle: VII-5 Fortsetzung

Nr.	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{NH}_2^+) + \nu(\text{NH}^+)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{CH}_2^- \text{O-CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{Ring})$	Gerüst	$\rho\tau(\text{NH}_2)$		
3.e	3000	--	2400vs	-	1480m	-	1050m	990m	850w	775w
					1450sh			950m		
					1440s			920m		
					1410sh					
24.e	3000	--	2300vs	1580s	1460s	-	1080m	975s	860w	770w
					1440m			965sh	850w	
					1415s			920m	830m	
					1390m					
21.e	3000	--	2400vs	1560s	1450s	-	1060m	960m	840m	770m
					1530m			950m	800m	
					1490s			925m		
22.e	3000	--	2400vs	1530m	1450sh	-	1050sh	985w	860m	775m
				1490s	1415s		1030m	950m	800m	
					1405sh			920m		

Tabelle: VII-6 Infrarotdaten der Liganden (alle Wellenlängen in cm^{-1})

Nr.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O})$
6. d	2970s	1730vs	-	1470m	1100s
	2900s			1455m	
	2830s				
6. e	2870m	1590vs	-	1440m	1100s
		1400s			
5. f	2910m	-	1600s	1470s	1100s
	2880m		1530s	1400s	

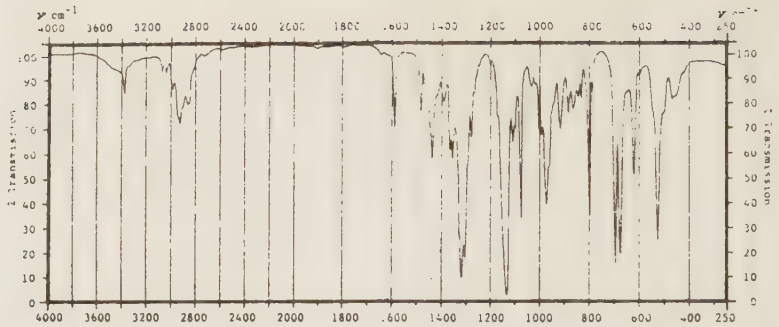
Tabelle: VII-7 Infrarotdaten der Komplexe (alle Wellenzahlen

Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{C-H})$	in cm^{-1})		
<11.3>	3190s 3220sh	1475s 1435s	Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{C-H})$ $\nu(\text{C=O})$
<51.3>	3260s	1480m 1450s	<11.6>	3320s	1480m 1870vs 1435s 1720vs
<61.3>	3200s	1480s 1440s	<21.6>	3310s	1480m 1870vs 1440s 1720vs
<14.3>	3220s	1480m 1450s 1415m	<31.6>	3280s	1480m 1860vs 1440s 1690vs
<24.3>	3190s	1480m 1450s 1415m	<24.6>	3310m 3340m	1480w 1870vs 1440m 1730vs 1410w
<54.3>	3260s	1480m 1450s 1415m	Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$ $\nu(\text{NO}_2)^{\text{as}}_{\text{s}}$
<64.3>	3220s 3260s	1480m 1450s 1415m	<61.5>	3250m 3400s	2910w 1410s 1300s
<66.3>	3210s 3250s	1480s 1440s 1400m	<64.5>	3230s 3270s	2900w 1410s 1300s
<41.3>	3240s 3280s	1490m 1460m 1420m	<66.5>	3210s	2920w 1390s 1300s
<81.3>	3350m 3270m	Nujol			
<44.3>	3280s	1470m 1440m 1410w			

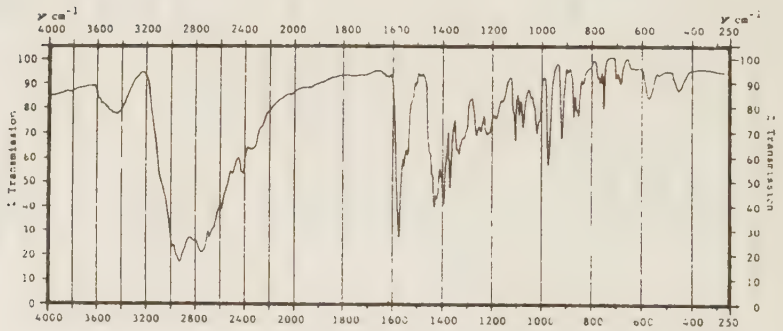
Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{C-H})$	Nr.	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{C-H})$
<11.1>	3010s	1480m	<64.1>	3230s	1490s
	3040sh	1445m			1470sh
		1410m			1450s
<41.1>	3160s	1490m	<64.2>	3100s	1480m
	3200sh	1470m			1450s
	3320s	1450m	<66.1>	3250s	1490s
<51.1>	3030s	1480m		3090s	1470s
	3100sh	1450m	<74.1>	3130s	1480m
		1420m			1450m
<61.1>	3090s	1490s	<86.1>	3280s	1480m
		1460s		3110m	1460s
		1420m		3180m	1450sh
<71.1>	3300s	1490s			
	3320sh	1450m			
		1430m			
<71.2>	3180s	1480s			
		1450m			
<81.1>	3170s	1480s			
		1470sh			
		1450sh			
<91.1>	3300s	1490s			
	3320sh	1480sh			
		1450m			
		1425m			

Nr.	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{N}=\text{O})$	$\delta(\text{O}-\text{H})$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	ν
<11.>	3440s	3100s 3180sh	2930w 2880w	- -	1500s 1330s	-	1610s 	1460m 1440sh	
<11.>	3420s	3180s 3210sh	2900w	-	1690vs 1665vs 1370s 1260s		1630sh 	1490m 1460m 1440sh	
<21.>	3400s	3210sh 3120s	2920m 2860m				1650m 	1480m 1440m	890s ($\text{Mo}=\text{O}$) 830vs
<21.>		3180s	2960m	2000s 1930vs 1900vs				1470w 1430m	
<21.>	3380s	3080s	2880w	1980s 1890vs		1630vs	1470w	1440m	
<41.>	3600s 3520m	3230s 3280s	2910s 2850s			1590m	1490m 1470m	1460sh 1420m	
<41.>	3410m	3280s 3160s	2930m 2860m			1620m	1480m	1450sh 1430m	730s ($\text{Mn}_4\mu-\text{O}_6$)

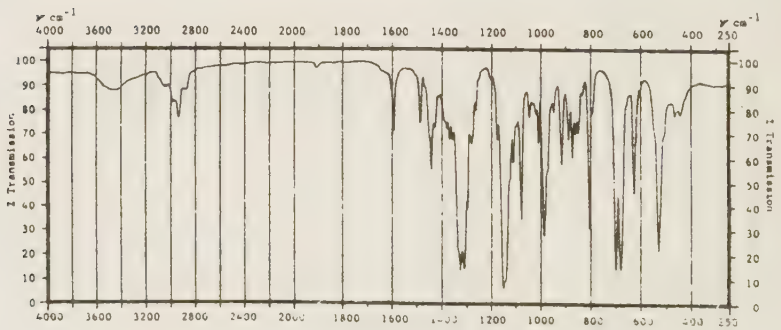
Nr.	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{N=O})$	$\delta(\text{O-H})$	$\delta(\text{C-H})$	ν
<51.9>	3450s	3170s	2930m		1550vs		1610m	*	*verdekt
			2860m		1440vs				730s (Fe-O-Fe)
<61.4>		3230s	2900m	1645s				1460s	
			2840m					1440sh	
<15.3>			2990m		1680vs			1495m	
			2920m		1660sh			1485sh	
					1260s			1460s	
<25.6>	3500s		2920m	1870vs	1590vs			1470m	
			2860m	1750vs	1390s			1440m	
<85.3>	3450m		2980m		1610vs			1490m	
					1360s			1460m	
<64.9>	3400s	3270sh	2970w		1600m			1480m	
		3230s	2930w					1440s	
		3140m						1430sh	
<74.9>	3600sh	3350sh	2930m					1480m	
	3560s	3320s	2870m					1450m	

tacn-Ts₂

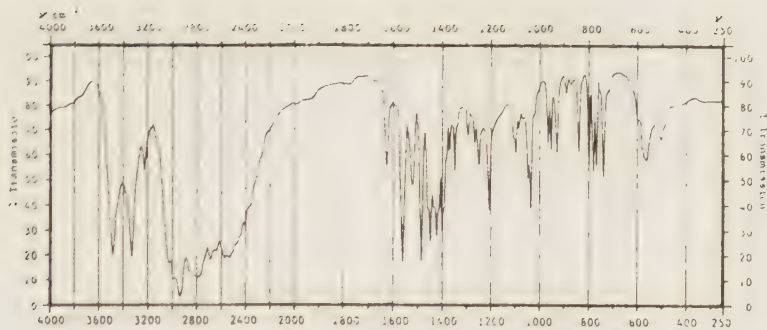
< 2.a>

tacn·(HBr)₂

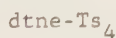
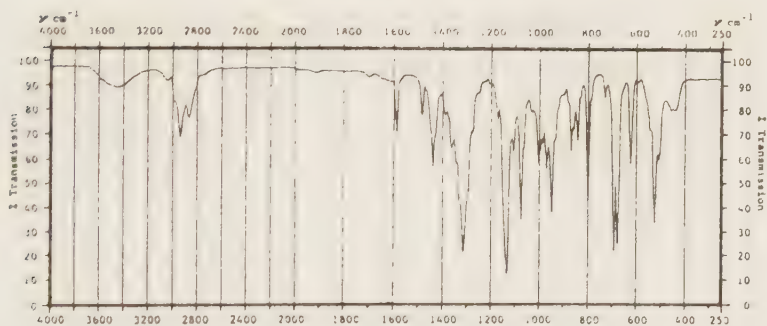
< 1.e>

tacn-Ts₃

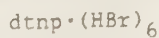
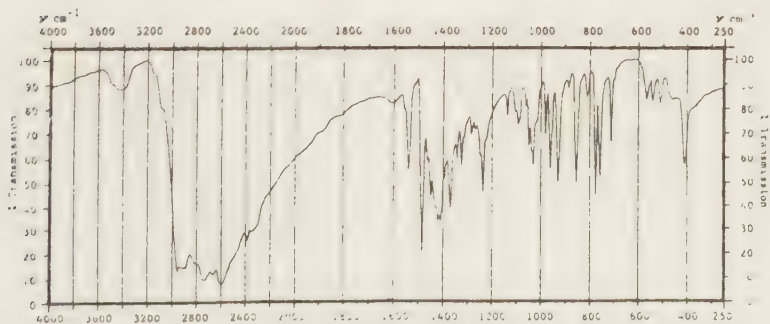
< 1.d>



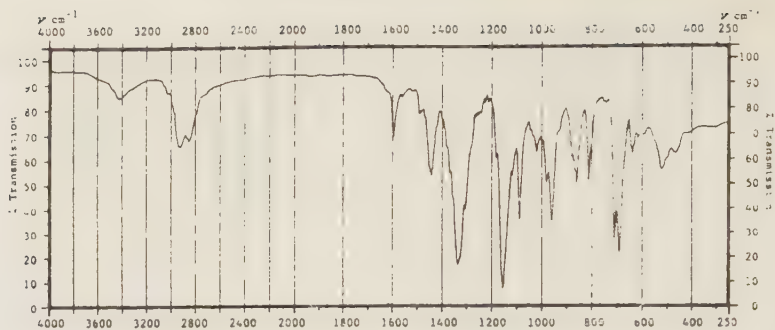
<21.e>



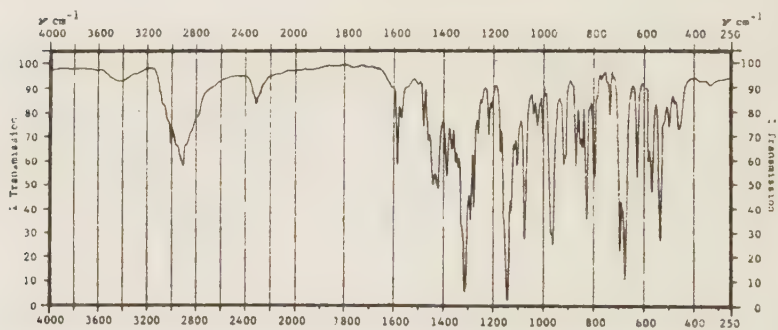
<21.d>



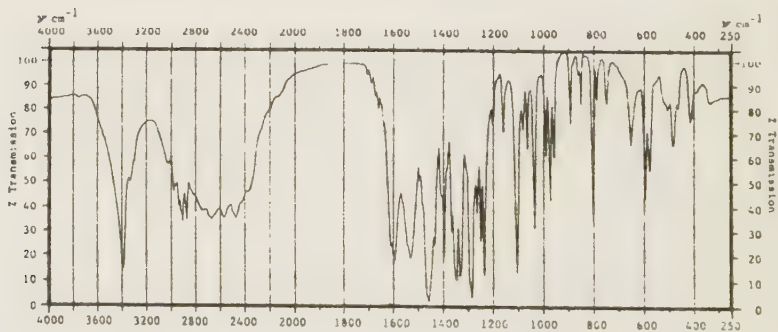
<22.e>

dtnp-Ts₄

<22.d>

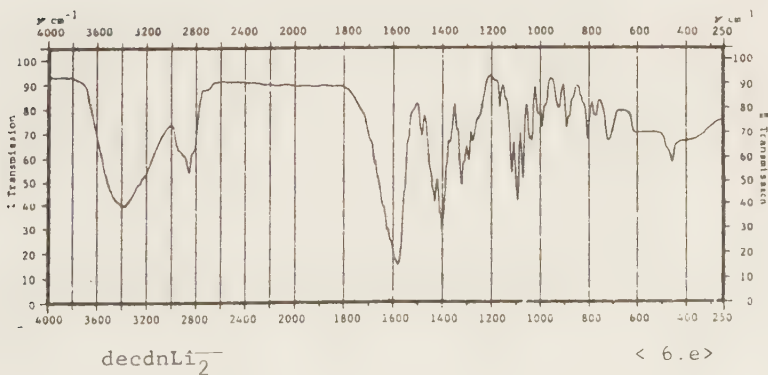
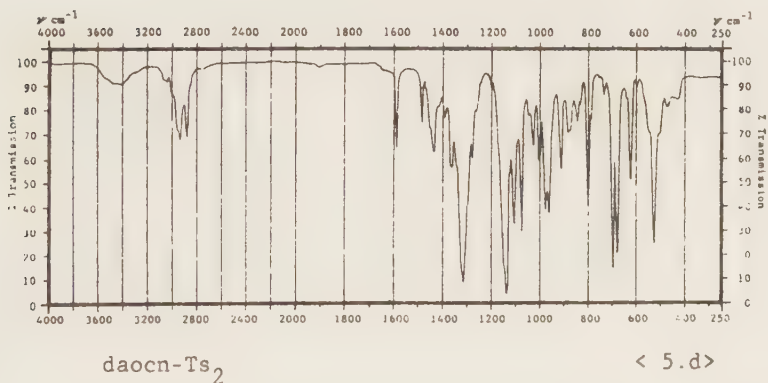
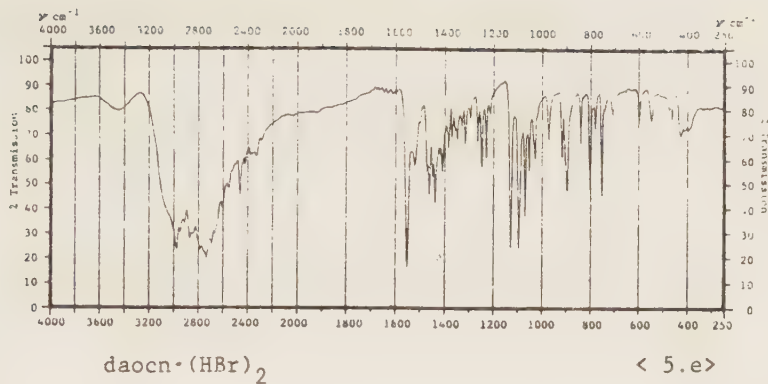
dtnx-Ts₄

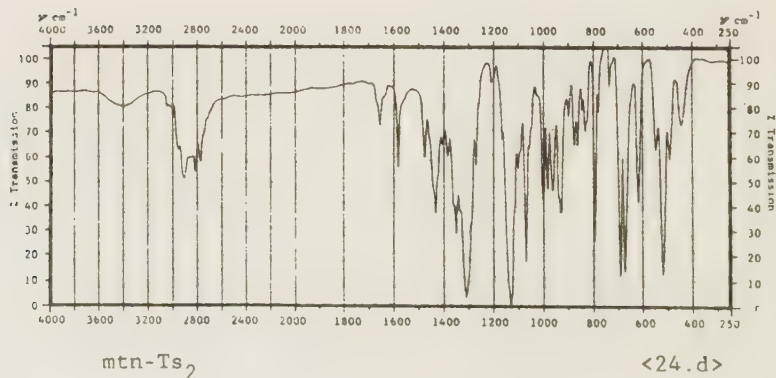
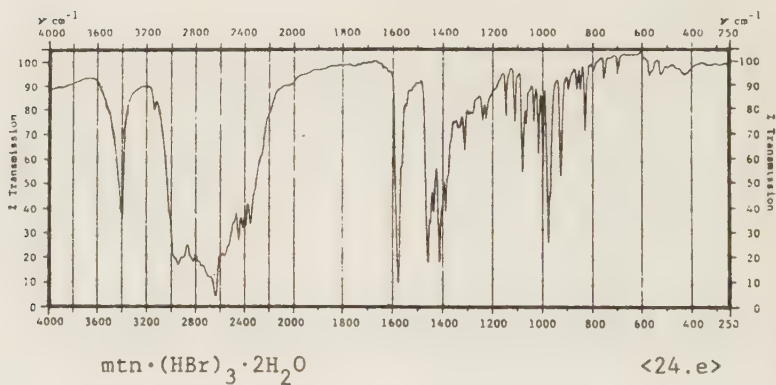
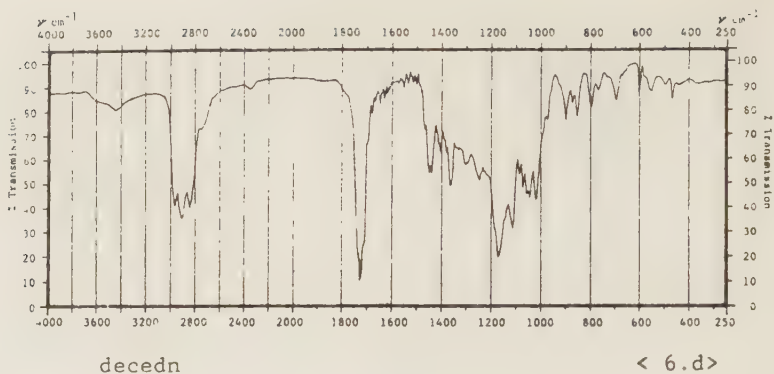
<23.d>

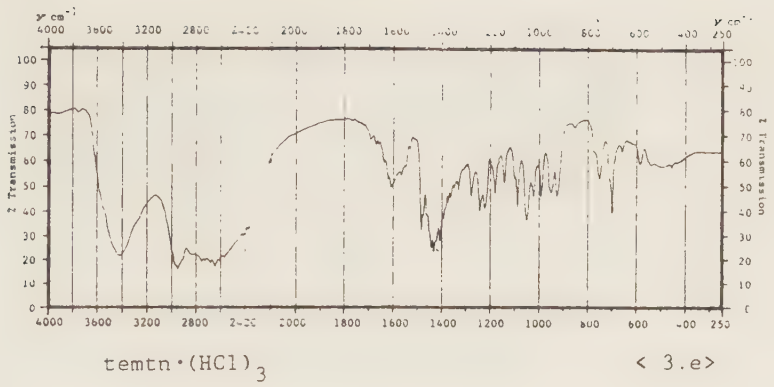


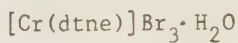
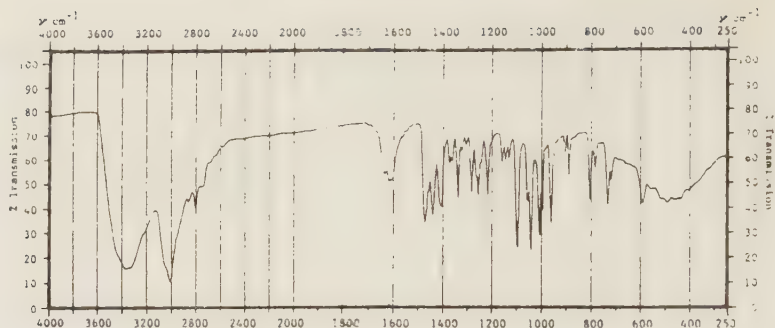
daocn

< 5.f>

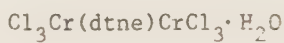
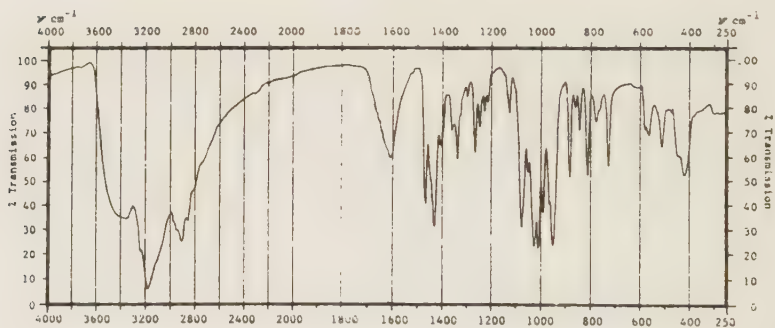




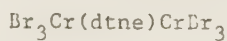
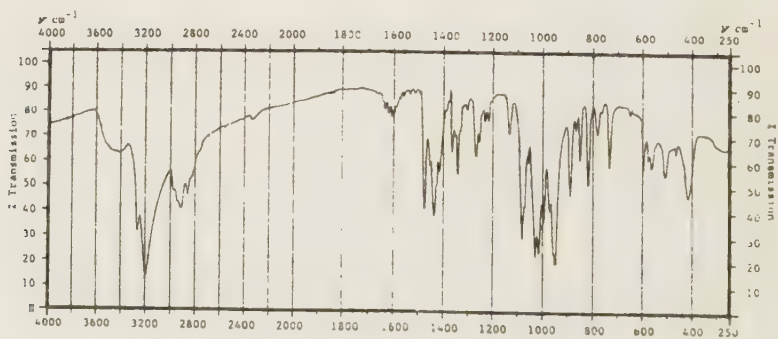




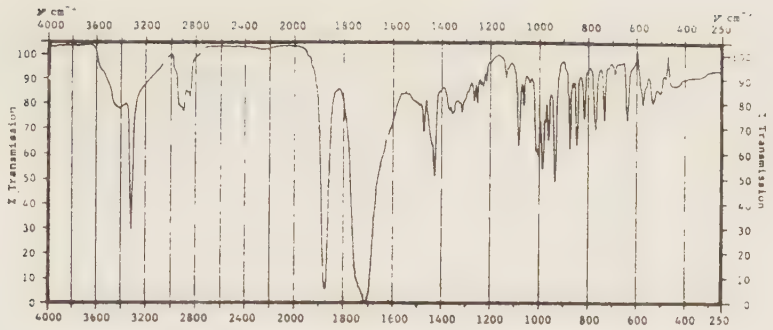
<11.1b>



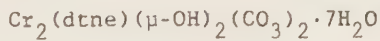
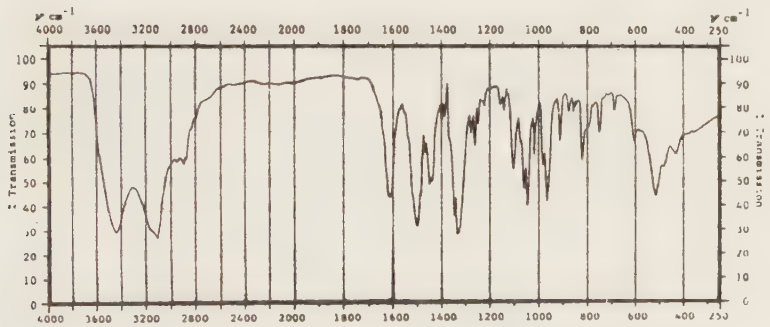
<11.3a>



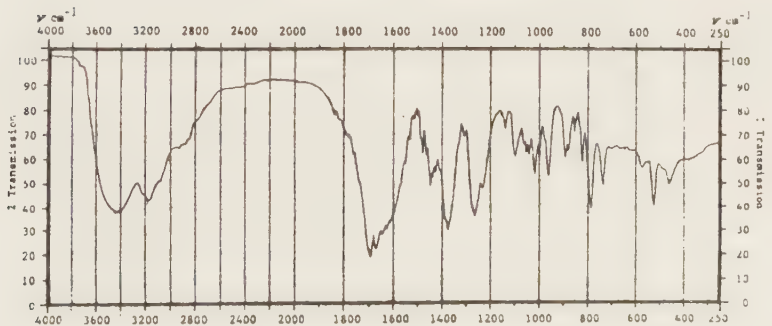
<11.3b>



<11.6 >

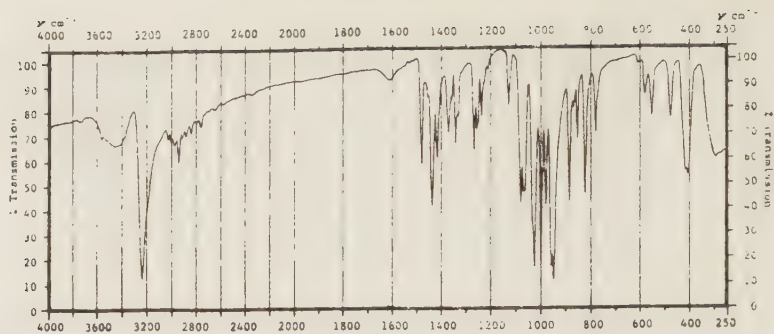


<11.9 >

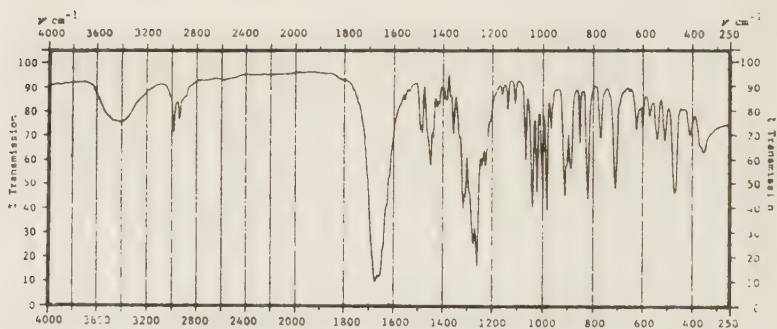


Chrom-oxalato-Komplex

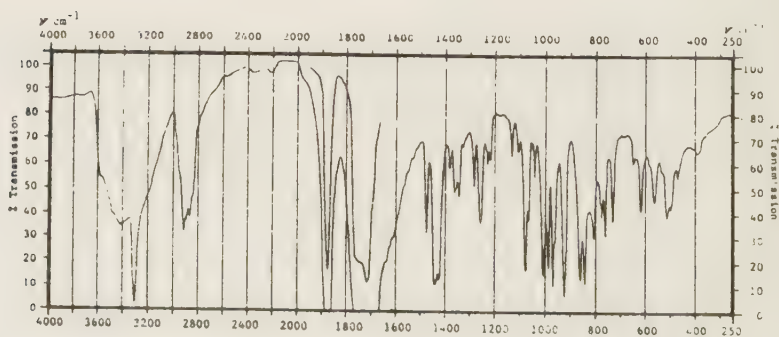
<11.0 >


 $\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{daoen})$

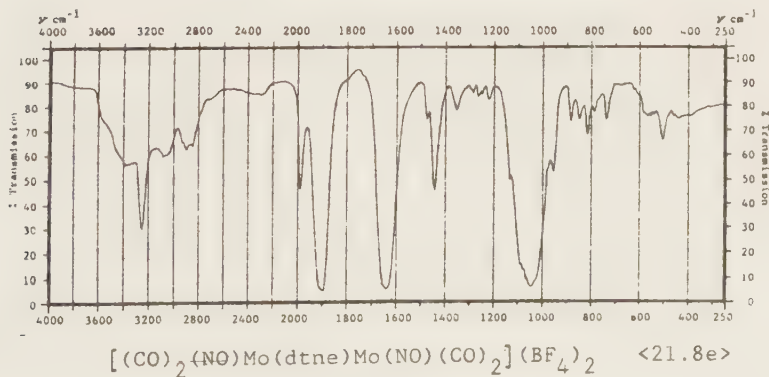
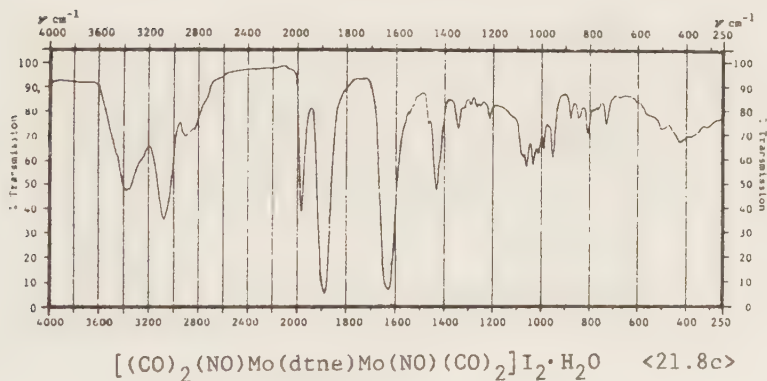
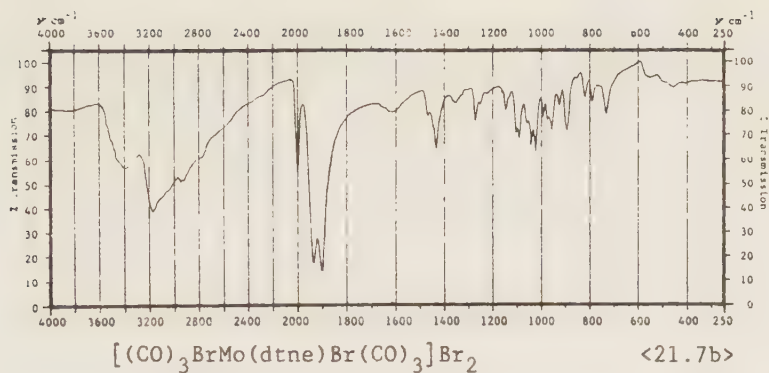
<14.3a>

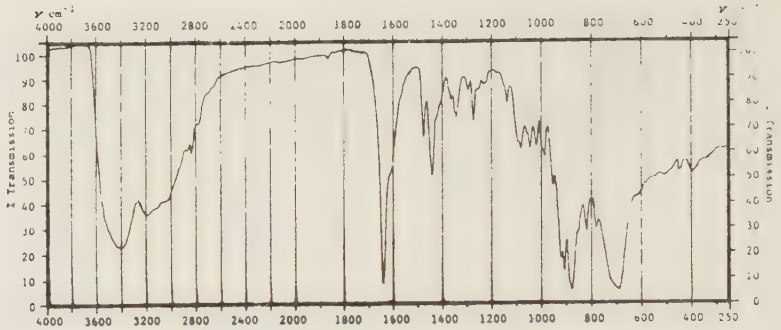

 $\text{ClCr}(\text{decnd})$

<15.3a>


 $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{dtne})\text{Mo}(\text{CO})_3$

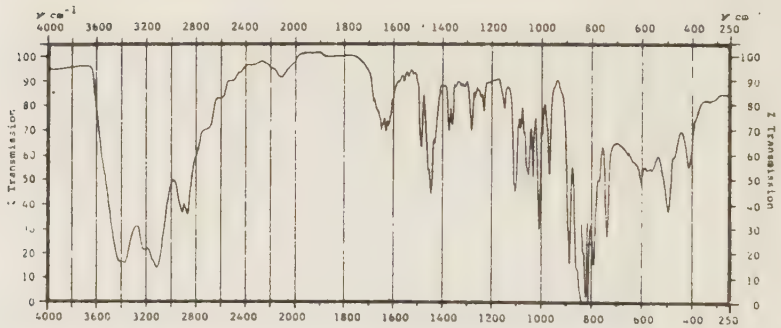
<21.6 >



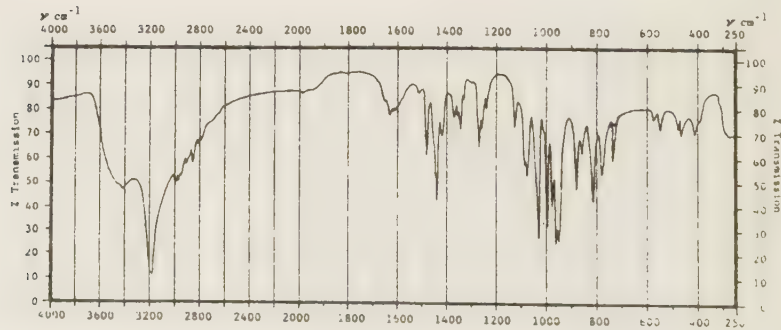


Nebenprodukt des <21.0> Ansatzes

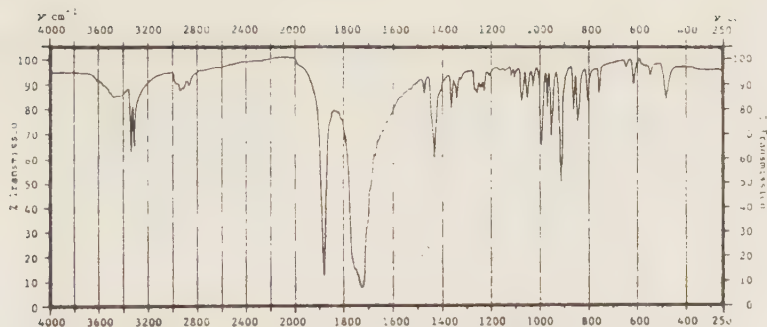
<21.9>

 $\text{O}_3\text{Mo}(\text{dtne})\text{MoO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

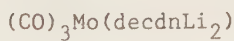
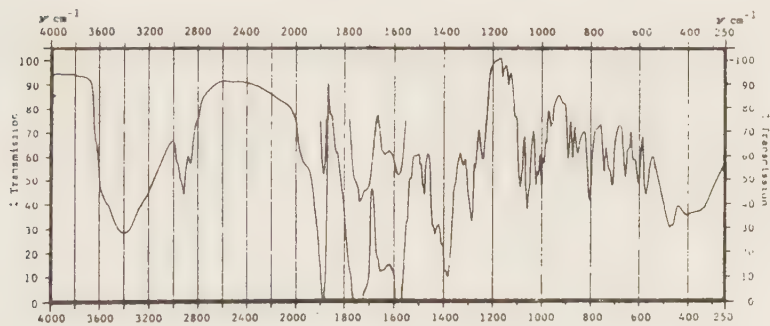
<21.0>

 $\text{Cl}_3\text{Mo}(\text{daocn})$

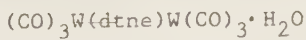
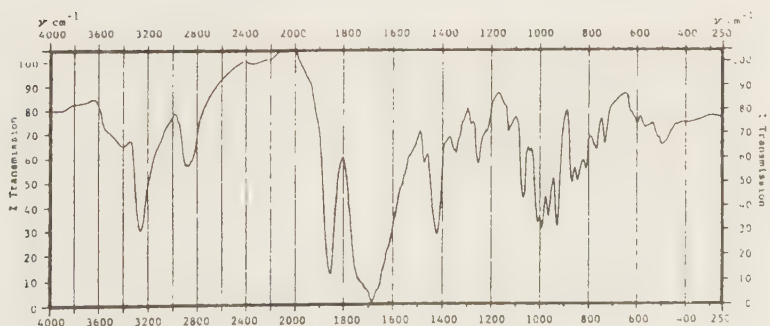
<24.3a>



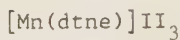
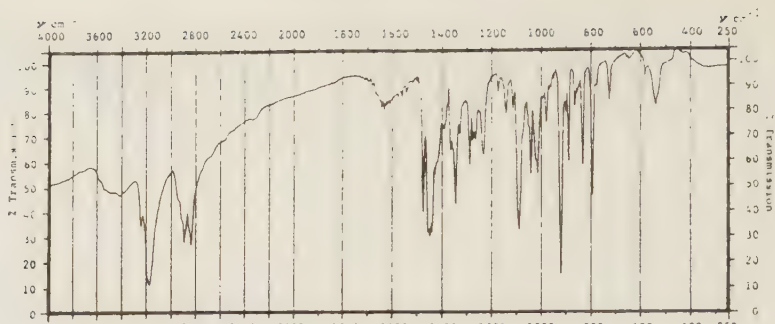
<24.6 >



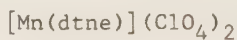
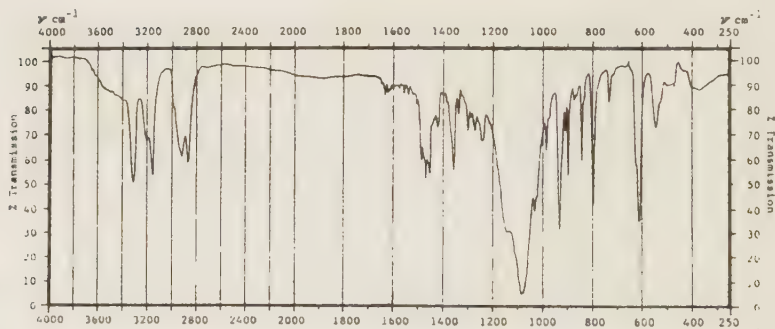
<25.6 >



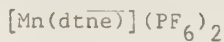
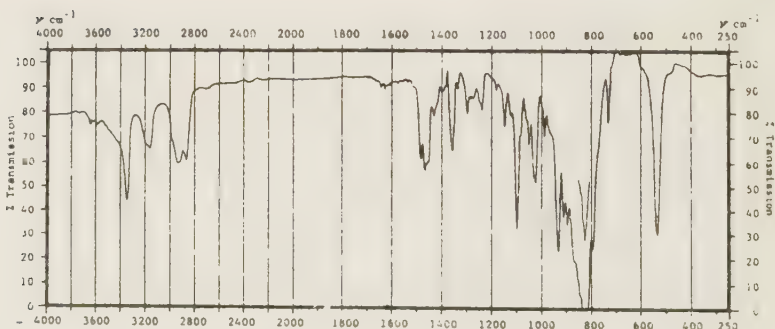
<31.6 >



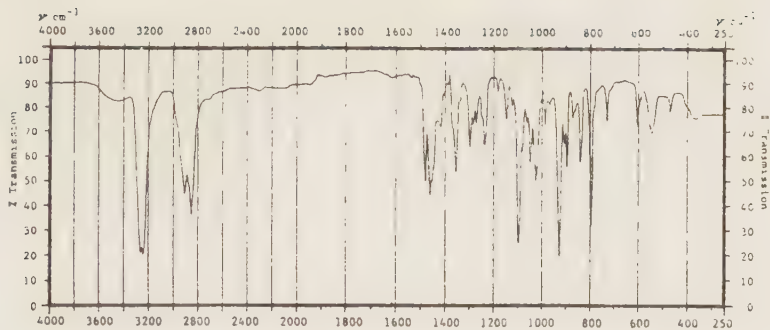
<41.1c>



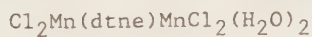
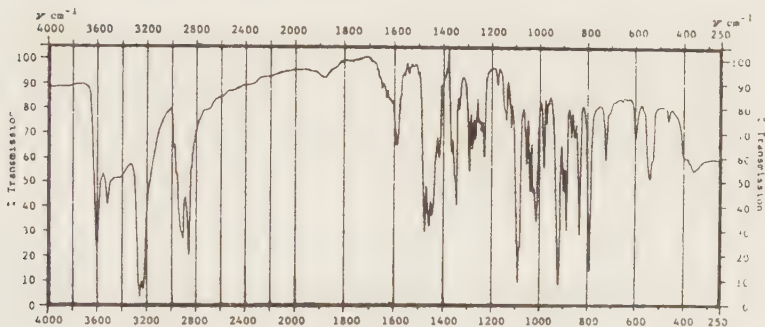
<41.1d>



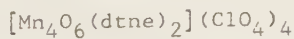
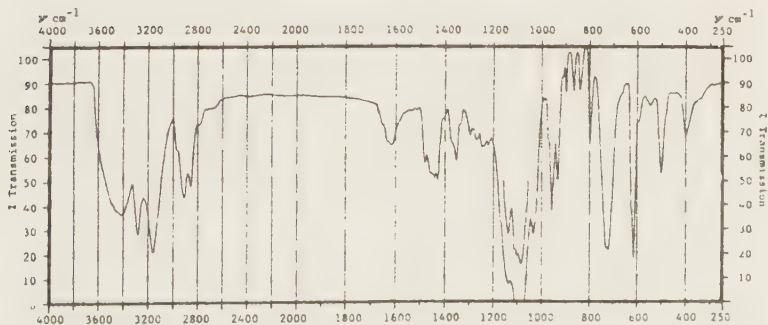
<41.1f>



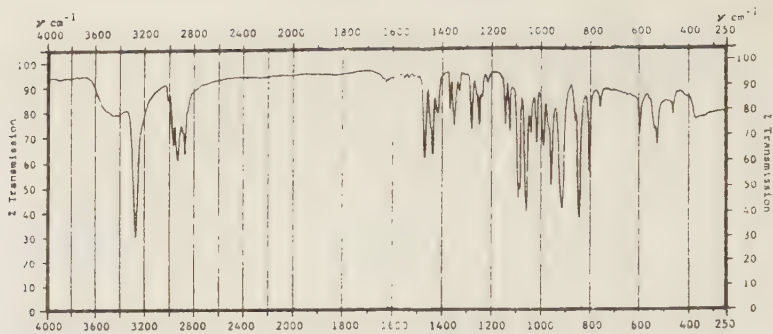
<41.3a>



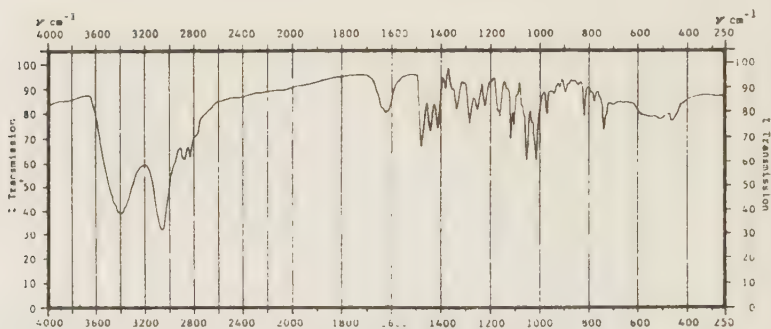
<41.9a>



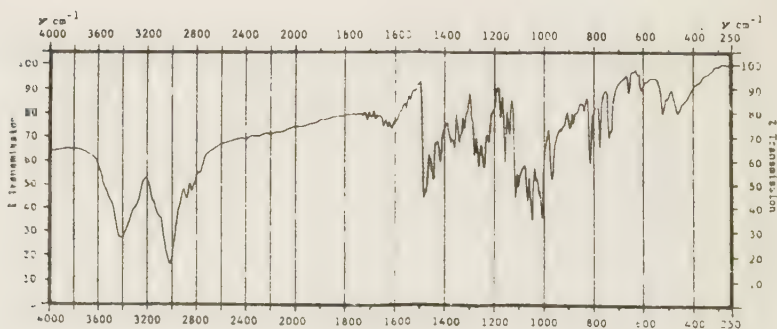
<41.0d>

 $\text{Cl}_2\text{Mn}(\text{daoen})$

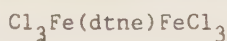
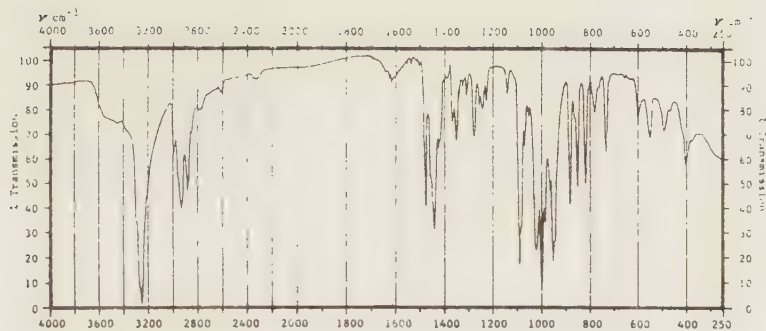
<44.3a>

 $[\text{Fe}(\text{dtne})]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

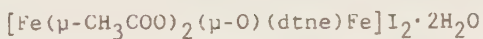
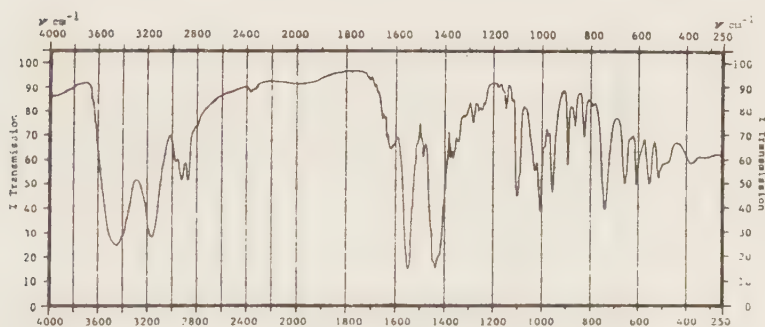
<51.1b>

 $[\text{Fe}(\text{dtne})]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

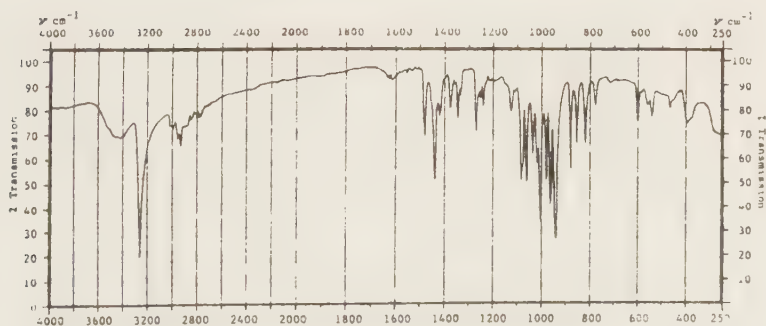
<51.1c>



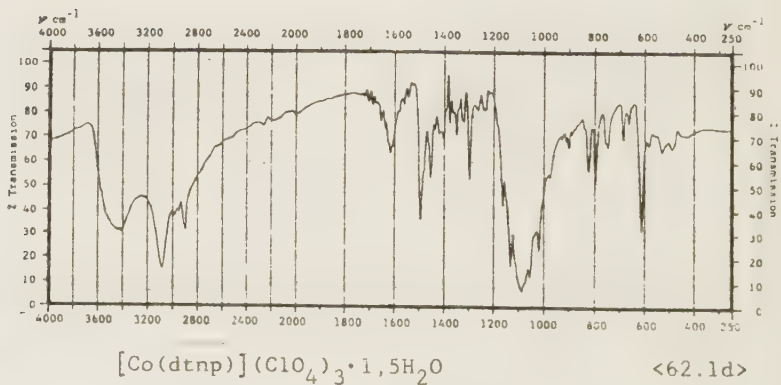
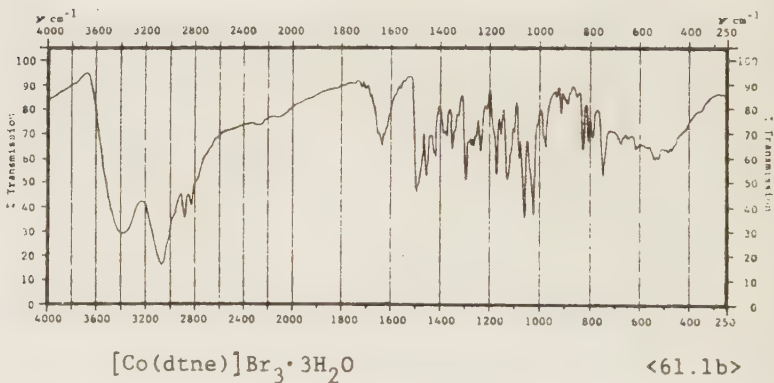
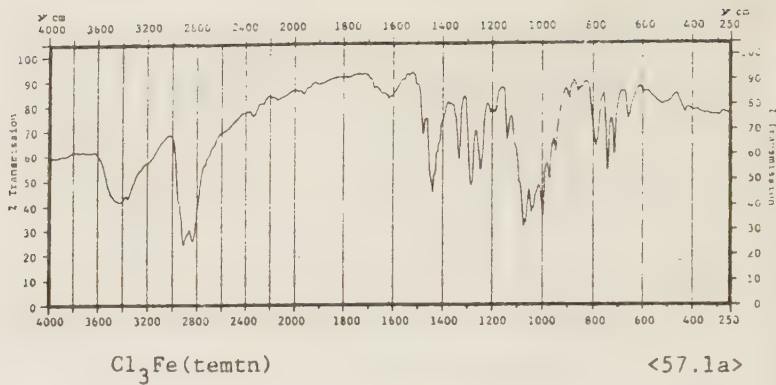
<51.3a>

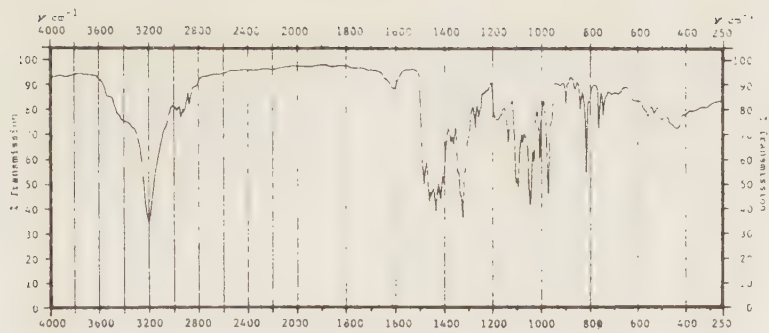


<51.9c>

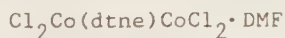
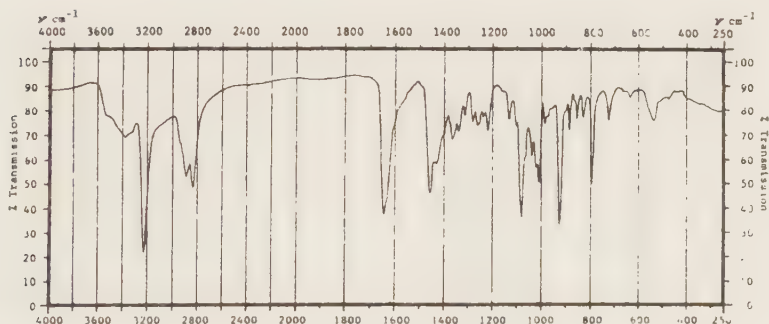


<54.3a>

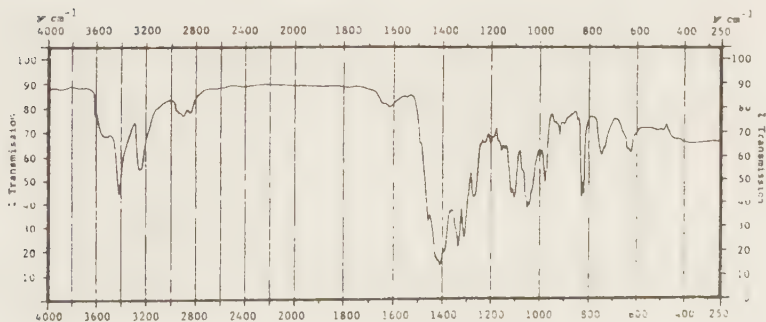




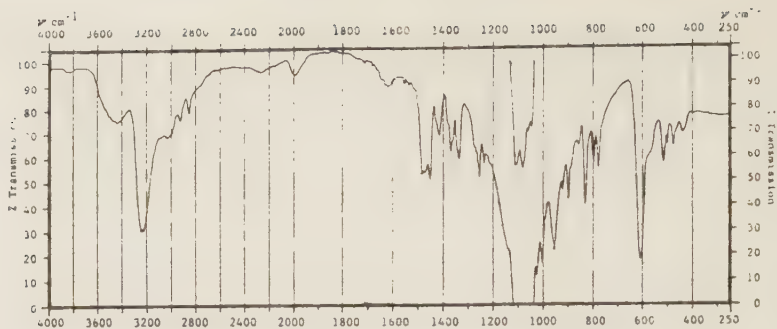
<61.3a>



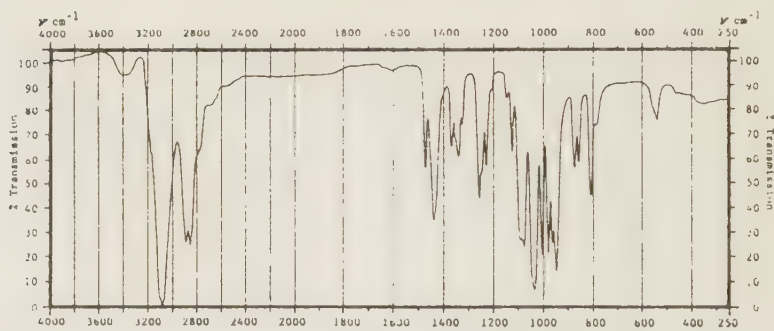
<61.4a>



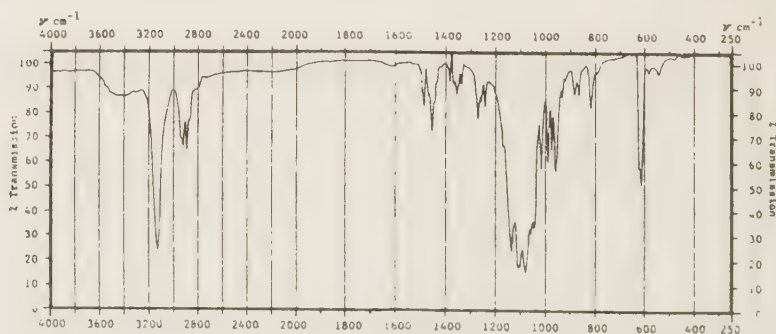
<61.5>



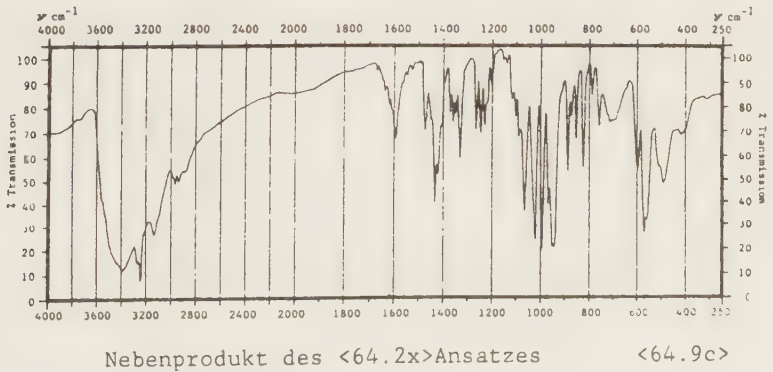
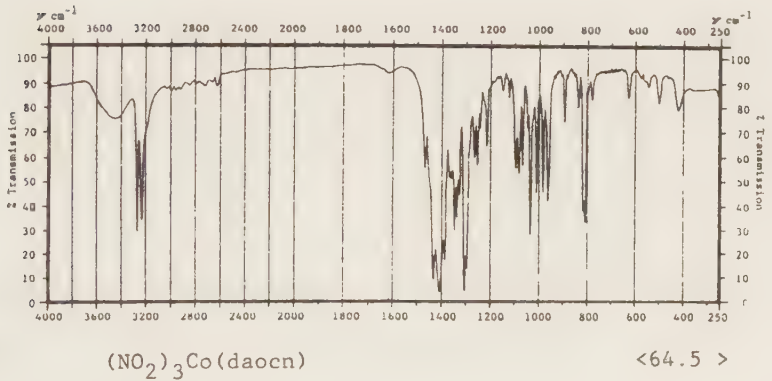
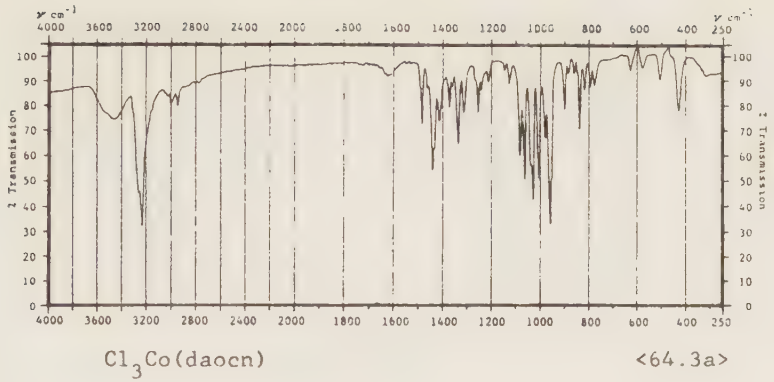
$[(\text{daoen})\text{Co}(\text{daoen})](\text{ClO}_4)_3$ <64.1d>

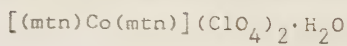
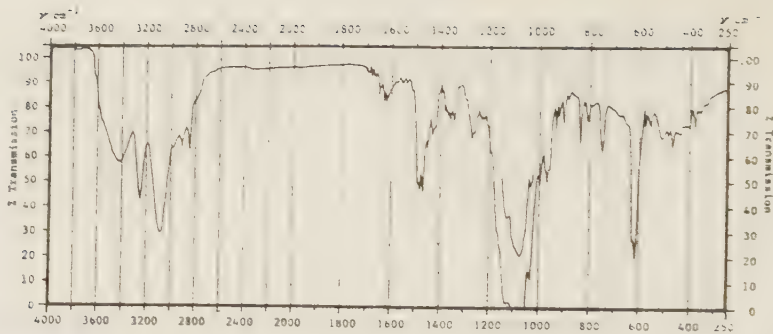


$[(\text{daoen})\text{Co}(\text{daoen})]\text{Br}_2$ <64.2b>

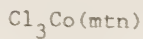
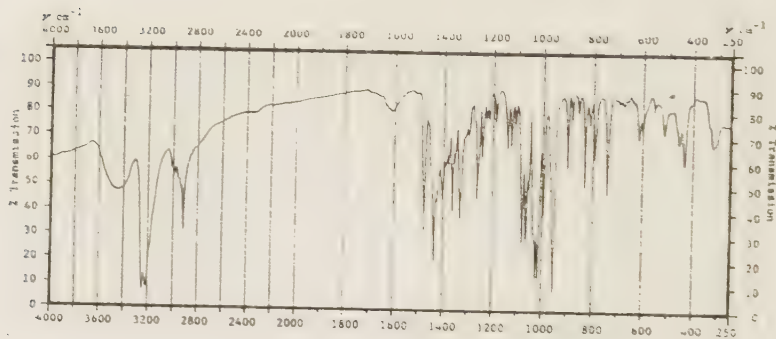


$[(\text{daoen})\text{Co}(\text{daoen})](\text{ClO}_4)_2$ <64.2d>

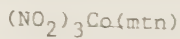
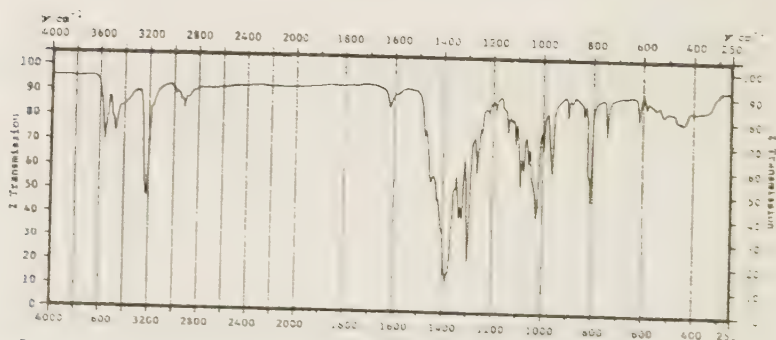




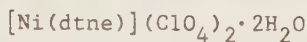
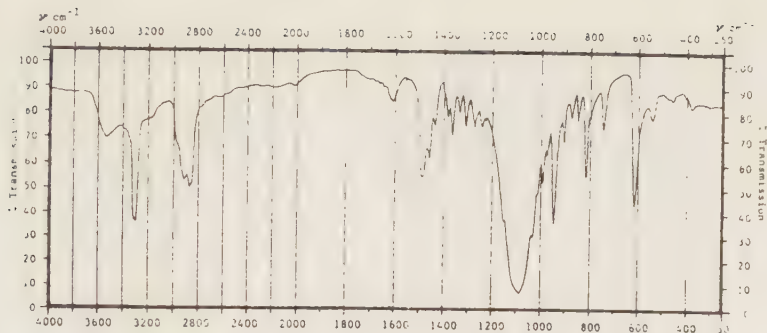
<66.1d>



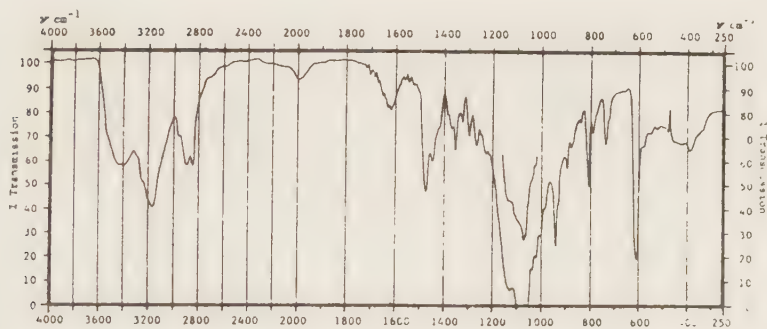
<66.3a>



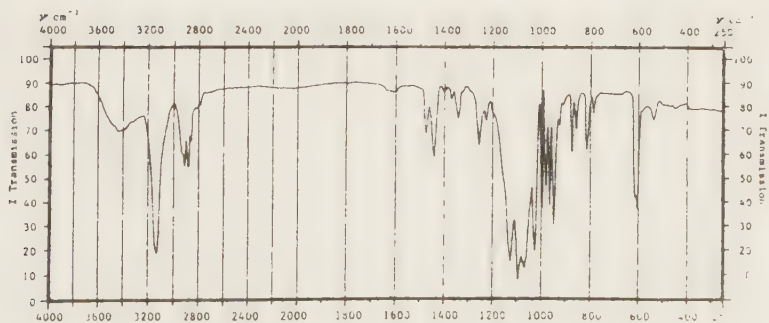
<66.5 >



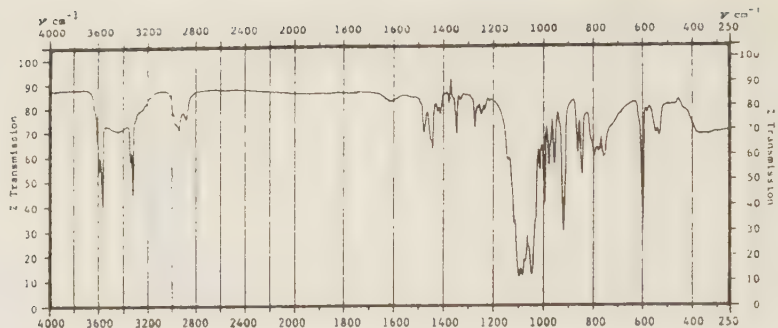
<71.1d>



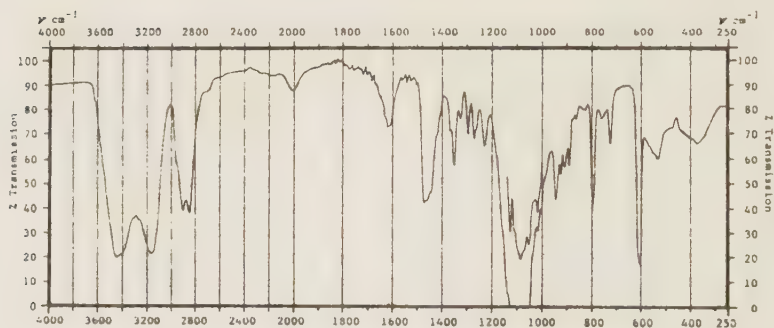
<71.2d>



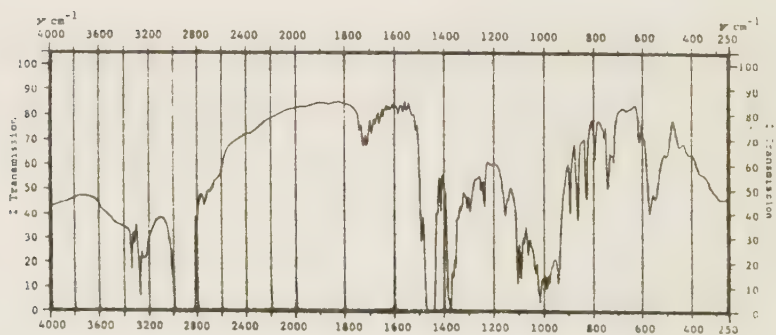
<74.1d>



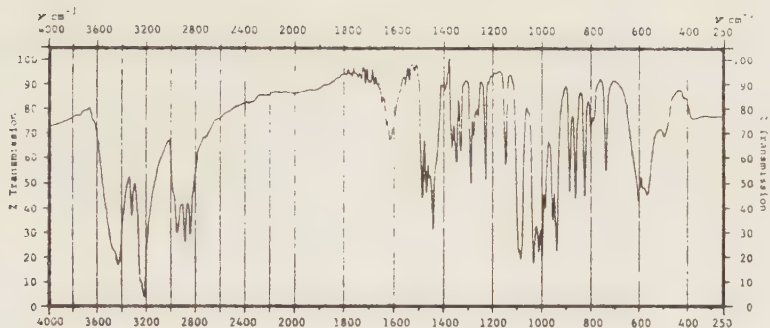
$[(\text{daoen})\text{Ni}(\text{p-OH})_2\text{Ni}(\text{daoen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <74.9d>



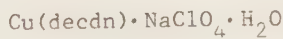
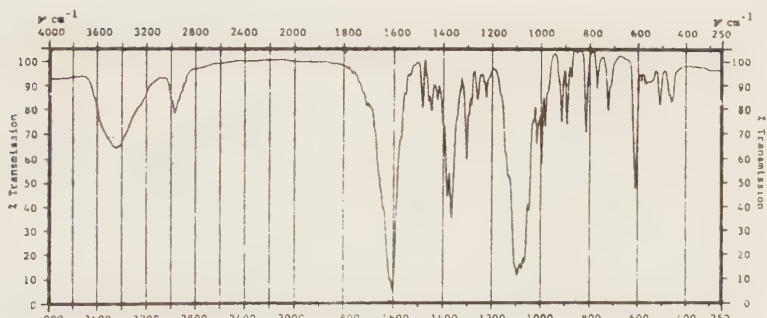
$[\text{Cu}(\text{dtne})](\text{ClO}_4)_2$ <81.1d>



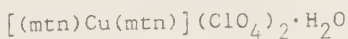
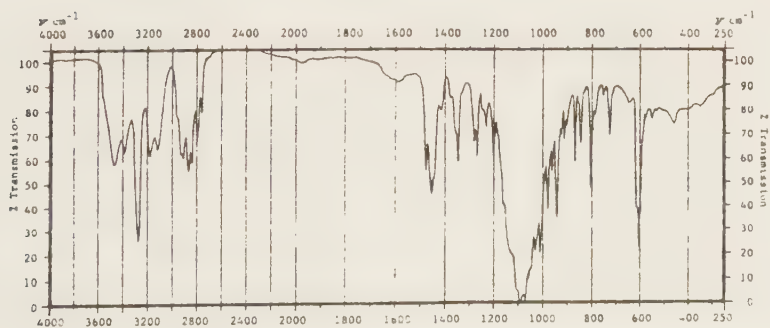
$\text{Cl}_2\text{Cu}(\text{dtne})\text{CuCl}_2$ (Nujol-Verreibung) <81.3a>



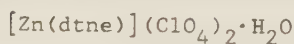
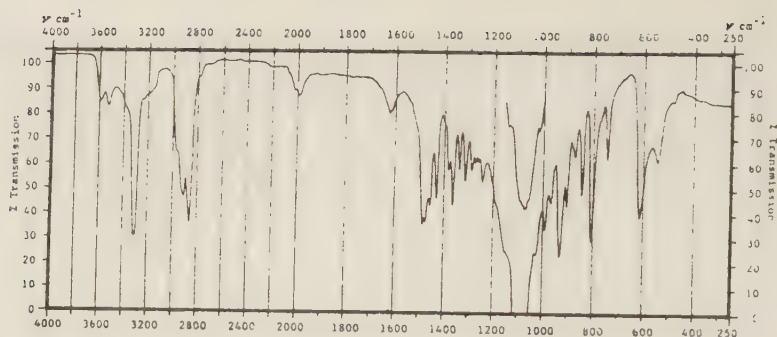
<81.9a>



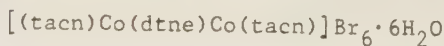
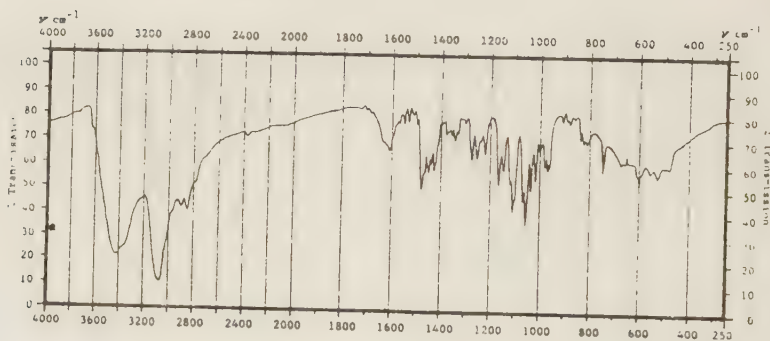
<85.1 >



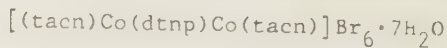
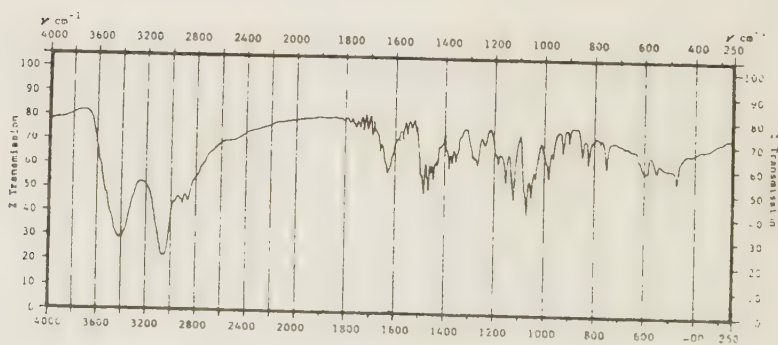
<86.1d>



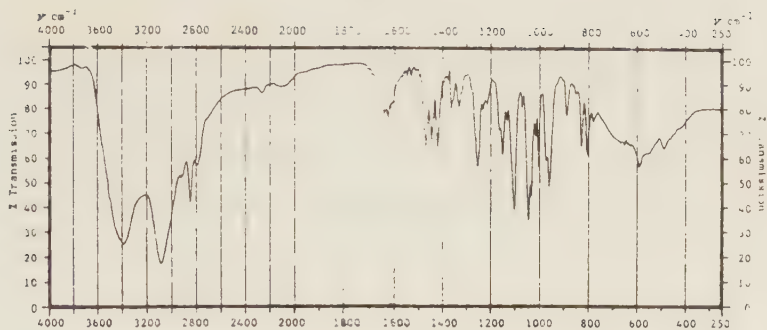
<91.1d>



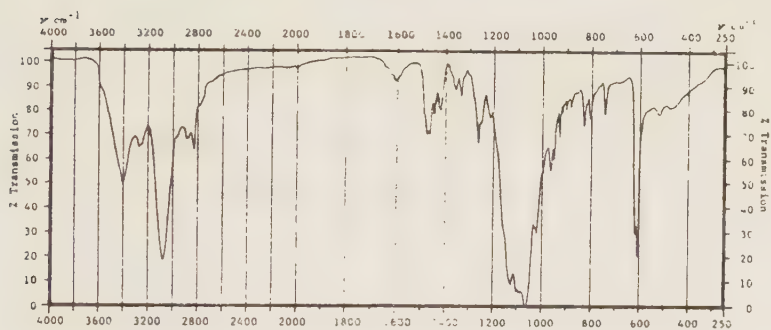
<601.b>



<602.b>



<604.a>

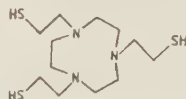


<606.d>

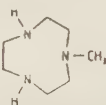
VIII Zusammenfassung

Es werden die Synthesen von fünf neuen makro-
zyklischen Liganden beschrieben:

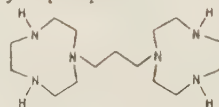
-N,N',N''-Tri(2-mercaptoethyl)-1,4,7-triazacyclononan
temtn (6-zähnig)



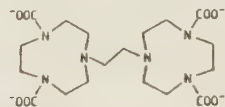
-N-Methyl-1,4,7-triazacyclononan
mtn (3-zähnig)



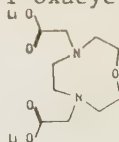
-1',3'-N',N''-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)propan
dtnp (6-zähnig)



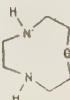
-1',2'-N¹,N²-Di(N',N''-di(2-carboxyethyl)-1,4,7-triazacyclo-
non-1-yl)ethan
tecdtne (10-zähnig)



-N',N''-Di(2-carboxyethyl)-4,7-diaza-1-oxacyclononan
decn (5-zähnig)

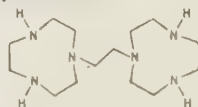


Die Optimierung der Synthese von
-4,7-Diaza-1-oxacyclononan
daocn (3-zähnig)



wird ausführlich beschrieben. Eine neue Synthesemethode zur
Darstellung von

-1',2'-N',N''-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan
dtne (6-zähnig)



wird vorgestellt.

Die Anwendungsbreite des 5-stufigen Syntheseweges (Ausbeute > 60% d.Th.) eröffnet eine bequeme Route zu interessanten neuen N-monosubstituierten und N-verbrückten 1,4,7-Triazacyclononan <tacn>-Liganden. Die mehr als 70-fache Steigerung der Ausbeute an dtne ermöglicht die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens dieses 'bi-nucleating' Liganden.

Je ein Komplex wurde zur Charakterisierung der Liganden $\text{tecdtne}([\text{VO}(\text{tecdtne})\text{VO}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$ und $\text{temtn}([\text{Fe}(\text{temtn})\text{Cl}_3])$ dargestellt. Der Ligand decn bildet Komplexe des Typs $[(\text{decn})\text{MCl}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$) den Cu-Komplex $[\text{Cu}(\text{decn}) \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und einen Mo-Komplex $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{decnLi}_2)]$. N⁶-Komplexe wurden vom mtn (Cu, Co) und dtnp (Co) dargestellt.

Der Schwerpunkt lag auf der Untersuchung des Komplexierungsverhaltens der Liganden dtne und daocn.

Mononukleare Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{dtne})]^{3+}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) und $[\text{M}'(\text{dtne})]^{2+}$ ($\text{M}'=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) sind als Bromide, Perchlorate oder Hexafluorophosphate isoliert worden. Elektronenanregungsspektren und effektive magnetische Momente wurden gemessen. $[\text{Fe}(\text{dtne})]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist ein Lowspin-Komplex. Die formalen Redoxpotentiale der Komplexpaare $[\text{M}(\text{dtne})]^{3+}/^{2+}$ sind durch zyklische Voltammetrie bestimmt worden (Tab:VI-5).

Binukleare Komplexe des Typs $[X_3M(dtne)MX_3]$ ($X=Cl(Br)$; $M=Cr, Fe, Co$) und $[X_2M'(dtne)M'X_2]$ ($X=Cl$; $M'=Mn, Co, Cu$) sind als Ausgangsprodukte für Hydrolysereaktionen dargestellt worden. Hydrolyse des $[Cl_3Fe(dtne)FeCl_3]$ in wässriger Natriumacetatlösung führt zum neuen Hämyerythrin-Modell-Komplex $[Fe_2(dtne)(p-O)(p-CH_3COO)_2]Br_2 \cdot 2H_2O$. Hydrolyse des $[Br_3Cr(dtne)CrBr_3]$ in alkalischer Silbercarbonatlösung führt zum Komplex $[Cr_2(dtne)(p-OH)_2(CO_3)_2] \cdot 7H_2O$. In schwach alkalischer Natriumperchloratlösung oxidiert Luft den Komplex $[Cl_2Mn(dtne)MnCl_2]$ zum tetrameren $Mn(IV)$ -Komplex $[Mn_4(dtne)_2(p-O)_6]^{4+}$.

Binukleare Komplexe des Typs $[(CO)_3M(dtne)M(CO)_3]$ ($M=Cr, Mo, W$) sind durch Umsetzung von $M(CO)_6$ mit $dtne$ (2:1) in wasserfreiem DMF dargestellt worden und bilden die Ausgangssubstanzen zu dem hydrolyseempfindlichen 7-fach koordinierten Komplex $[(CO)_3BrMo(dtne)MoBr(CO)_3]Br_2$ und der oxidationsempfindlichen Verbindung $[(CO)_2(NO)Mo(dtne)Mo(NO)(CO)_2]J_2 \cdot H_2O$.

Mononukleare Komplexe des Typs $[X_3M(daoen)]$ ($X=Cl$; $M=Cr, Mo, Fe, Co$) und $[Cl_2Mn(daoen)]$ wurden dargestellt und zeigen ähnliche Eigenschaften wie die der $tacn$ -Komplexe. Ihre Hydrolyseprodukte zeigen im Vergleich schlechtere Kristallisationseigenschaften. Komplexe des Typs $[M^n(daoen)_2]^{n+}$ konnten vom $Co(III)$ und $Co(II)$ erhalten werden. Das formale Redoxpotential des Paares und die Elektronenanregungsdaten sind bestimmt worden. Die Magnetmessung zeigt beim $[Co(dtne)]X_2$ ($X=Br, I, ClO_4$) einen Temperaturabhängigen Spinwechsel.

Mononukleare und binukleare gemischte Co(III)-Komplexe des tacn sind mit den Liganden mtn($[(\text{mtn})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$), daocn($[(\text{daocn})\text{Co}(\text{tacn})]^{3+}$), dtne($[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$) und dtnp($[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtnp})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$) dargestellt worden. Ihre Elektronenanregungsspektren wurden gemessen und aus den zyklischen Voltammogrammen die formalen Redoxpotentiale bestimmt. Detaillierter wurde die Elektrochemie des $[(\text{tacn})\text{Co}(\text{dtne})\text{Co}(\text{tacn})]^{6+}$ untersucht. Zwei unabhängige Ein-Elektronen-Transferprozesse werden beobachtet.

IX Literaturverzeichnis

- 1) Møelson G.A.;
Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds
Plenum Press, New York (1979), 146ff u. 166ff
- 2) Hancock R.D.; McDougall G.J.;
J. Am. Chem. Soc. (1980), 102, 6551-53
- 3) Kleine-Boymann (Doktorand), Ruhr-Universität Bochum
persönliche Mitteilung
- 4) Kleine-Boymann; Ruhr-Universität Bochum
Diplomarbeit 1983
- 5) Wieghardt K.; Schmidt W.; Endres H.; Wolfe C.R.
Chem. Ber. (1979), 112, 2837
- 6) Wieghardt K.; Schmidt W.; VanEldik R.; Nuber B.; Weiss J.
Inorg. Chem. (1980), 19, 2922
- 7) Wieghardt K.; Hahn M.; Swiridoff W.; Weiss J.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1983), 22, 491
- 8) Wieghardt K.; Bossek U.; Gebert W.;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1983), 22, 328
- 9) Wieghardt K.; Hahn M.; Swiridoff W.; Weiss J.
Inorg. Chem. (1984), 23, 94
- 10) Wieghardt K.; Pohl K.; Gebert W.;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1983), 22, 727
- 11) Zompa I.J.
Inorg. Chem. (1978), 17, 2531
- 12) Fenton D.E.;
Adv. in Inorg. Bioinorg. Mechanism (1983), 2, 187ff
- 13) Strahtkamp K.G.; Lippard S.J.;
Biochemistry (1981), 20, 7488
- 14) Martin E.A.; Lippard S.J.
J. Am. Chem. Soc. (1984), 106, 2579-83
- 15) Lehn J.M.;
Pure & Appl. Chem. (1980), 52, 2441-59
- 16) *ibid* , 2303-19

- 17) Hammershoi A.; Sargeson A.M.;
Inorg. Chem. (1983), 22, 3554-61
- 18) Bond A.M.; Lawrance G.A.; Lay P.A.; Sargeson A.M.
Inorg. Chem. (1983), 22, 2010-21
- 19) Wieghardt K.; Schmidt W.; Nuber B.; Weiss J.
Chem. Ber. (1979), 112, 2220
- 20) Richman J.E.; Atkins T.J.
J. Am. Chem. Soc. (1974), 96, 2268
- 21) Schmidt W.; Fakultät für Mathematik u. Naturwissen-
schaften der Universität Hannover; Dissertation (1979)
- 22) Tanaka N.; Kobayashi Y.; Takamoto S.;
Chem. Letters (1977), 107-8
- 23) Koyama H.; Yoshino T.;
Bull. Chem. Soc. Jpn. (1972), 45, 481
- 24) Schöffmann E. (Diplomand), Ruhr-Universität Bochum
persönliche Mitteilung
- 25) Drahowzal F.; Klamann D.;
Monatshefte Chem. (1951), 82, 460
- 26) Sungchul J.; Gortler L.B.; Waring A.; Battisti A.;
Bank S.; Closson W.D.; Wriede P.
J. Am. Chem. Soc. (1967), 89, 5311
- 27) Kovaks J.; Ghatak U.R.;
J. Org. Chem. (1966), 31, 119
- 28) Cuvigny Th.; Larchevêque M.;
J. Orgmet. Chem. (1974), 64, 315
- 29) Searles S.; Nukina S.;
Chem. Rev. (1959), 59, 1077
- 30) Snyder H.R.; Heckert R.E.;
J. Am. Chem. Soc. (1952), 74, 2006
- 31) Settler H.; Meyer K.;
Chem. Ber. (1961), 94, 1410
- 32) DuVigneaud V.; Behrens O.K.;
J. Biol. Chem. (1937), 117, 27

- 33) Horner L.; Neumann H.;
Chem. Ber. (1965), 98, 3462
- 34) Hedinger M.; Kaden T.A.;
J. of Chem. Soc. Chem. Commun. (1978), 14
- 35) Lyon J.M., The State University of New Jersey
Ph. D. Thesis
- 36) Kaden T.A.;
Topics in Current Chem. (1982), 121, 157-79
- 37) Kaden T.A.;
Coord. Chem. -Invited Lect. Int. Conf. 20th (1979), 71-9
- 38) Mason S.F.; Peacock R.D.;
Inorg. Chim. Acta (1976), 19, 75-7
- 39) Drake A.F.; Kuroda R.; Mason S.F.;
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1979), 1095
- 40) Nonoyama M.;
Trans. Metal. Chem. (1980), 5, 269
- 41) Hama H.; Takamoto S.;
Nippon Kagaku Kaishi (1975), 7, 1182-85
- 42) Wieghardt K.; Bossek U.; Chaudhuri Ph.; Herrmann W.;
Menke B.C.; Weiss J.
Inorg. Chem (1982), 21, 4308
- 43) Wieghardt K.; Bossek U.; Guttman M.; Weiss J.
Z. Naturf. (1983), 38b, 81-9
- 44) Polikarpov Yu.M.; Shcherbakov B.K.; Bel'skii F.I.;
Medved T.Ya.; Kabachnik M.I.;
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimiches Kaya
(1982), 7, 1669-70
- 45) Wieghardt K.; Chaudhuri Ph.; Nuber B.; Weiss J.
Inorg. Chem. (1982), 21, 3086
- 46) Hammershoi A.; Australian National University
Doctoral Thesis (1981)
- 47) Sayer B.A.; Michael J.P.; Hancock R.D.;
Inorganica Chimica Acta (1983), 77, L63-4

- 48) Chaudhuri Ph.; (1983) Ruhr-Universität Bochum
unveröffentlichte Ergebnisse
- 49) Reynolds D.D.; Fields D.L.; Johnson D.L.;
J. Org. Chem (1961),25,5109-25
- 50) Gahan L.R.; Lawrance G.A.; Sargeson A.M.;
J. Am. Chem. Soc. (1982),35,1119-31
- 51) Bossek U.; (TA) Ruhr-Universität Bochum
unveröffentlichte Ergebnisse
- 52) Raßhofer W.; Wehner W.; Vögtle F.;
Liebigs Ann.Chem. (1976),916-23
- 53) Pedersen E.;
Acta Chem. Scand. (1970),24,3362
- 54) Cotton F.A.; Wilkinson G.;
Anorganische Chemie, 4.Aufl.,
Verlag Chemie, Weinheim (1982),880
- 55) ibid ,756
- 56) ibid ,754
- 57) ibid ,791
- 58) ibid ,804ff
- 59) Colin J.; Chevrier B.; DeCian A.; Weiss R.;
Angew. Chem. (1982),95,252
- 60) Hahn M., Ruhr-Universität Bochum
Dissertation (1984)
- 61) Brencic J.V.; Leban I.;
Acta Cryst. (1982),B38,1292
- 62) Miller M.; Lincoln S.; Koch S.A.;
J. Am. Chem. Soc. (1982),104,288
- 63) Chaudhuri Ph.; Wieghardt K.; Yi-Hung Tsai; Krüger K.;
Inorg. Chem. (1984),23,427
- 64) Brodka S., Ruhr-Universität Bochum
unveröffentlichte Ergebnisse

- 65) Boeyens J.C.A.; Hancock R.D.; Thöm V.J.;
J. of Cryst. a. Spectr. Res. (1984), 14, 261
- 66) Hancock R.D.; Thöm V.J.;
J. Am. Chem. Soc. (1982), 104, 291
- 67) Nakamoto K.;
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
J. Wiley & Sons, London (1963), 197ff
- 68) ibid , 160
- 69) ibid , 151ff
- 70) Drew M.G.B.;
Prog. Inorg. Chem. (1977), 23, 67
- 71) Marzluff W.F.;
Inorg. Chem. (1964), 3, 395-7
- 72) Weiss A.; Witte H.
Magnetochemie
Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- 73) Banci L.; Bencini A.; Benelli C.; Gatteschi D.; Zanchini C.
Structure and Bonding (1982), 52, 52
- 74) Lever L.;
Inorganic Elektronik Spektroskopie
Elsevier Pub. Co. (1968), 317ff
- 75) Haines R.I.; McAuley A.;
Coord. Chem. Rev. (1961), 39, 77
- 76) König E.;
Structure and Bonding (1971), 9, 175ff
- 77) Küppers H., Ruhr-Universität Bochum
Diplomarbeit (1984)
- 78) Schwindinger W.F.; Fawcett T.G.; Lalancette R.A.;
Potenza J.A.; Schugar H.J.;
Inorg. Chem. (1980), 19, 1379-81
- 79) Wieghardt K.; Köppen M.; Swiridoff W.; Weiss J.;
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983), 1869

- 80) Zompa L.J.; Yang R.;
Inorg. Chem. (1976), 15, 1499
- 81) Wieghardt K.; Schmidt W.; Herrmann W.; Küppers H.-J.;
Inorg. Chem. (1983), 22, 2953
- 82) Keem F.R.; Siere G.H.;
Inorg. Chem. (1972), 11, 148
- 83) Siere G.H.; Hambley T.H.;
Austr. J. Chem. (1982), 35, 1297
- 84) Herrmann W., Ruhr-Universität Bochum
Dissertation (1984)
- 85) Jander G.; Jahr K.F.; Knoll H.;
Maßanalyse
Verlag de Gruyter, Berlin (1973), 300ff
- 86) Hartkamp H.;
Z. analyt. Chem. (1962), 187, 16-29
- 87) ibid (1964), 199, 186-94
- 88) ibid (1962), 190, 66-79
- 89) ibid (1961), 182, 259-69
- 90) Fries J.; Getrost H.;
Analyse der Metalle
Merk, Darmstadt (1977), 252ff
- 91) Prodinge W.;
Org. Fällungsmittel in der quant. Analyse, 4.Aufl.
Enke Verlag, Stuttgart (1957), 79
- 92) Jander G.; Jahr K.F.; Knoll H.;
Maßanalyse
Verlag de Gruyter, Berlin (1973), 246
- 93) Biltz H.; Biltz W.;
Ausführung quantitativer Analysen, 9.Aufl.
Hirzel Verlag (1965), 102
- 94) Prodinge W.;
Org. Fällungsmittel in der quant. Analyse, 3.Aufl.
Enke Verlag, Stuttgart (1954), 16 u. 114
- 95) Das Rechnerprogramm wurde erstellt von K. Volckmar
Ruhr-Universität Bochum (1983)

- 96) Nicholson R.S.; Shain I.;
Anal. Chem. (1964), 36, 706-23
- 97) Williams D.H.; Flemming I.;
Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung
Thieme Verlag, Stuttgart (1971)
- 98) Siebert H.;
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
anorganischen Chemie
Springer Verlag, Berlin (1966)

Lebenslauf

Name: Tolksdorf
Vorname: Ingolf
Geburtsdatum: 25.2.1956
Geburtsort: Gelsenkirchen
Familienstand: Seit dem 3.5.1978 verheiratet mit Irene
Tolksdorf, geb. Lilienthal

Ausbildung:

Ostern 1962: Einschulung in die Grundschule in Gelsenkirchen
Oktober 1964: Wechsel zur Grundschule in Bad Nenndorf
Ostern 1966: Wechsel zum Gymnasium in Bad Nenndorf
Juli 1970: Wechsel zur Alfred Krupp Schule (Gymnasium)
in Essen
Juni 1974: Abschluß der Schulbildung mit dem Abitur
Juli 1974: Wehrdienst in (Wetzlar) Idar-Oberstein
Oktober 1975: Beginn des Chemiestudiums an der
Ruhr-Universität Bochum
April 1978: Diplom-Vorprüfung
bis April 1981 schriftliche Diplom-Hauptprüfung
Mai 1981 - Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung
September 1981 von Prof. Dr. K. Wieghardt am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität
Bochum
Dezember 1981 Anfertigung der Dissertation unter der Leitung
von Prof. Dr. K. Wieghardt am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität
Bochum

